



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

Estudo da luminescência persistente em cerâmicas translúcidas de
 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ sinterizadas a laser

Natalilian Roberta da Silva Souza

São Cristóvão/SE

2018

**Estudo da luminescência persistente em cerâmicas translúcidas de
 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$ sinterizadas a laser**

Natalilian Roberta da Silva Souza

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Sergipe para a obtenção do título de
Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

São Cristóvão/SE

2018

Dedico este trabalho aos meus pais, a
minha irmã e aos meus tios. Com todo
meu amor!

Agradecimentos

Agradeço a Deus.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação valiosa e competente, mostrando ser um exímio pesquisador, e também pela confiança.

Aos professores do DFI/UFS que contribuíram para a minha formação.

Aos técnicos do DFI por toda ajuda.

Aos amigos que fiz durante essa longa caminhada na UFS, em especial aos colegas do grupo de pesquisa pelas discussões construtivas e momentos de descontração.

À minha família, principalmente a minha mãe Quitéria, a meu pai Natalício e a minha irmã Nicaellen pela paciência, amor, compreensão e incentivo.

À UFS, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Sumário

Lista de Figuras	6
Lista de Tabelas	9
Resumo.....	10
Abstract.....	11
1 Capítulo 1 - Introdução e Objetivos	12
1.1 - Introdução.....	13
1.2 - Objetivo	16
1.3 - Organização da tese	17
2 Capítulo 2 – Fundamentação Teórica.....	18
2.1 - Luminescência	19
2.2 Luminescência Persistente.....	21
2.3 Elementos Terras Raras.....	22
2.4 Sinterização.....	24
2.5 O Laser de CO ₂ e a Sinterização a Laser.....	26
2.6 O estado da arte do CaAl ₂ O ₄	28
2.6.1 O processo de redução do Eu ³⁺ no sistema MAl ₂ O ₄ :Eu	30
2.6.2 Modelos de luminescência persistente.....	32
2.6.2.1 Modelo de Clabau.....	32
2.6.2.2 Modelo de Dorenbos.....	33
2.6.2.3 Modelo de Brito.....	34
2.7 Transparência.....	35
2.8 Técnicas de sinterização de cerâmicas transparentes.....	37
2.8.1 Sinterização por prensagem a quente (HP).....	37
2.8.2 Sinterização à vácuo	37
2.8.3 Sinterização por microondas	38
2.8.4 Sinterização por spark plasma (SPS).....	38

2.8.5	Limitações das técnicas de sinterização.....	38
3	Capítulo 3 - Técnicas experimentais e Metodologia.....	40
3.1	- O método Pechini.....	41
3.2	- Análise Térmica	43
3.3	- Sinterização a Laser	43
3.4	- Difração de raios X.....	47
3.5	- Espectroscopia Raman.....	48
3.6	- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
3.7	- Fotoluminescência.....	49
3.8	- Tempo de vida.....	50
3.9	- Transmitância.....	51
3.10	- Absorção de raios X.....	52
4	Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	54
4.1	Síntese dos pós.....	55
4.2	Sinterização a laser e caracterização (micro)estrutural	58
4.3	Caracterização óptica	66
4.3.1	Espectros de emissão e excitação fotoluminescente.....	66
4.3.2	Tempo de decaimento luminescente.....	75
4.3.3	Determinação do estado de valência do Eu	77
4.3.4	Transmitância óptica.....	78
5	Capítulo 5 – Conclusões	82
6	Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros	85
7	Capítulo 7 – Referências Bibliográficas	87

Lista de Figuras

Figura 1. 1: Exemplos de aplicações de materiais que apresentam luminescência persistente.....	14
Figura 2. 1: Esquema de emissão de um íon ativador (a) em uma matriz a) sem e b) com um íon sensibilizador (s) adaptado de [27].....	19
Figura 2. 2: Esquema das bandas de valência, condução e band gap de um material, adaptado de [29].....	20
Figura 2. 3: Abundância dos elementos terras raras na crosta terrestre adaptado de [34].	22
Figura 2. 4: Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^{+} [37]......	23
Figura 2.5: Ilustração do processo de sinterização envolvendo os processos de densificação e crescimento de grão [40].	25
Figura 2. 6: Curva esquemática de densificação de um pó compactado em função do tempo de sinterização.	26
Figura 2. 7: Esquema dos níveis de energia no laser de CO_2 adaptado de [42].	27
Figura 2. 8: Estruturas típicas do $CaAl_2O_4$ à temperatura ambiente.....	29
Figura 2.9: Imagens de meV da região central da seção transversal (fratura) de cerâmicas de $Sr_{0,97}Eu_{0,02}Dy_{0,01}Al_2O_4$ sinterizadas a $(2,00 \pm 0,03) W/mm^2$: (a) com espessura de 0,7 mm; (b) com espessura de 1,0 mm [65].	30
Figura 2. 10: Mecanismo de fosforescência proposto por clabau para o $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}, B^{3+}$	33
Figura 2. 11: Mecanismo da luminescência persistente proposto por dorenbos [70].	33
Figura 2. 12: Esquema ilustrativo do modelo proposto por Brito et al. (2012) para o fenômeno de luminescência persistente no $Sr_3SiO_5:Eu^{2+}$	34
Figura 2. 13: Propagação da luz através de um transparente (a), um translúcido (b) e um altamente dispersivo, quase opaco (c) material [72].	35
Figura 3.1: Esquema ilustrativo do processo de síntese do $CaAl_2O_4$ pelo método dos precursores poliméricos.....	42
Figura 3.2: Esquema do aparato experimental utilizado para a sinterização a laser.....	44
Figura 3.3: Rampa utilizada durante o processo de sinterização a laser de uma das amostras.....	45
Figura 3.4: Perfil do feixe ajustado por uma função gaussiana.....	46

Figura 3.5: Representação esquemática da difração de raios x.	48
Figura 3.6: Esquema do aparato experimental utilizado para a medida de transmitância óptica.	52
Figura 3.7: Espectro de absorção de raios x mostrando as regiões de XANES e EXAFS [147].	53
Figura 4.1: Curvas de dta e tg da resina precursora do CAED_01 após secagem a 100°C/24h.	55
Figura 4.2: Curvas de análise térmica (DTA/TG) do pó de CAED_01 pré-calcinado a 600 °C/5h.	56
Figura 4.3: Difrátogramas do CAED_01 em diferentes temperaturas (a), CAED_01, mostrando o desdobramento do plano cristalino (300) (b).	58
Figura 4. 4: Imagens de mev da superfície das cerâmicas de caed nas regiões de centro (a), próximo à borda (b).	59
Figura 4.5: Fotos da (a) base utilizada para a sinterização e (b) da cerâmica a verde (esquerda) e da cerâmica sinterizada (direita).	59
Figura 4.6: Imagens de mev da superfície da cerâmica de CAED_01 com a nova condição de sinterização, nas regiões de centro (a) e próximo à borda (b).	60
Figura 4.7: Imagens de mev (modo bse) da superfície fraturada das cerâmicas de (a) CAE_001, (b) CAEC_001, (c) CAED_001, (d) CAEG_001, (e) CAEL_001, (f) CAEN_001 e (g) CAEY_001, com espessura de 0,5 mm. As imagens foram feitas no centro da superfície fraturada das cerâmicas.	61
Figura 4.8: Fotos das cerâmicas sinterizadas sem irradiar (imagem da esquerda), após irradiação de 3 min (foto da direita).	62
Figura 4.9: Difrátogramas de raios x das diversas cerâmicas estudadas, separadas de acordo com a concentração dos dopantes. Também está destacado o o desdobramento do pico referente ao plano (300), confirmando a fase monoclinica	64
Figura 4.10: Espectros raman das diversas amostras estudadas e sinterizadas a laser. Observe o ombro em 545 cm^{-1} que é característico da presença de somente a fase monoclinica.	65
Figura 4.11: Espectros de excitação e emissão das cerâmicas de CaAl_2O_4 com diferentes concentrações do dopante e co-dopantes. Os espectros de excitação foram realização monitorando a emissão em 440 nm, e a emissão foi realizada com excitação em 325 nm.	67

Figura 4.12: Área sob a curva de emissão em função da concentração de eu e do co-dopante. Os cálculos foram realizados a partir das curvas da figura 4.12 sem normalização, com excitação em 325 nm.....	68
Figura 4.13: Espectros de emissão das cerâmicas simetrizadas a laser, com excitação em 265 nm para favorecer a emissão do Eu^{3+}	70
Figura 4. 14: Espectros de emissão medidos a 77k com excitação na máxima absorção (tabela 4.1) das cerâmicas simetrizadas a laser.....	72
Figura 4.15: Razão integral entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em função da concentração de Eu.	73
Figura 4. 16: Diagrama de cromaticidade cie para a emissão das amostras caes	73
Figura 4. 17: Curvas de decaimento de luminescência das cerâmicas sinterizadas a laser após irradiação por 5 min a 325 nm.	76
Figura 4.18: Espectros de absorção de raios x na região de xanes das cerâmicas com concentração de 1 mol%. Também são apresentados os espectros dos padrões de Eu^{2+} (eus) e de $\text{Eu}^{3+} \text{Eu}_2\text{O}_3$).	78
Figura 4.19: Transmitância difusa das cerâmicas sinterizadas a laser e polidas a uma espessura de 0,4 mm. A linha tracejada indica o limite teórico de transmitância para o $\text{CaAl}_2\text{O}_4 = 88,8\%$	80
Figura 4. 20: Transmitância relativa a 650 nm em função do co-dopante seguindo a ordem do menor para o maior raio iônico. Calculada dividindo a transmitância difusa pela transmitância teórica.	80

Lista de Tabelas

Tabela 3. 1: Relação dos precursores usados para a preparação dos pós de CaAl_2O_4	41
Tabela 3. 2: Nomenclatura da amostras e condições de sinterização a laser.	46
Tabela 4. 1: Coordenadas cromatográficas de das amostras de CaAl_2O_4	74
Tabela 4. 2: Parâmetros dos ajustes de três exponenciais para os decaimentos luminescentes de todas as amostras de CaAl_2O_4	77

Resumo

Materiais que apresentam luminescência persistente têm atraído muita atenção devido ao seu grande potencial em aplicações práticas, como por exemplo, sinais de tráfego, sinais de emergência, roupas de segurança, pigmentos cerâmicos luminescentes, e recentemente aplicações biológicas. A mais de duas décadas o aluminato de cálcio (CaAl_2O_4 - CA) dopado com Eu^{2+} e co-dopado com diferentes íons tem sido estudado por apresentar uma luminescência persistente superior a 10h. Para isso, diversos métodos de síntese e sinterização vêm sendo aplicados. Neste trabalho foram produzidas cerâmicas de CA dopadas com Eu em diferentes concentrações e co-dopadas com terras raras. Os pós foram produzidos pelo método dos precursores poliméricos e as cerâmicas sinterizadas por um novo método que utiliza um laser de CO_2 como principal fonte de aquecimento. Para a produção e caracterização das amostras, foram utilizadas as técnicas de Análise térmica diferencial, Termogravimetria, Difratomia de raios X, Espectroscopia Raman, Microscopia eletrônica de varredura, Fotoluminescência, Transmitância óptica e Absorção de raios X. As cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram boa homogeneidade entre o centro e a borda, baixa porosidade e transmitância de 45 a 70% na faixa de 400 a 900 nm. Por meio dos resultados de espectroscopia Raman e difração de raios X foi confirmada a presença de fase cristalina única, indexada como monoclinica grupo espacial P_121 , a qual é indispensável para se obter luminescência persistente no sistema estudado. Por meio dos espectros de fotoluminescência foi observado que todas as amostras apresentaram emissão em 440 nm característica da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu na matriz estudada. As análises de fotoluminescência a baixa temperatura sugerem a ocupação do Eu^{2+} em apenas dois dos três sítios possíveis, este fato pode estar relacionado ao processo de sinterização a laser ser extremamente rápido. Por meio dos espectros de XANES foi confirmado a presença de ambos o Eu^{2+} e o Eu^{3+} em todas as amostras e que a quantidade de Eu^{3+} é superior. No entanto, as cerâmicas apresentaram uma boa luminescência persistente, com emissão visível a olho nu por várias horas, sendo a amostra dopada com Nd a que apresentou maior persistência.

Abstract

Materials that present persistent luminescence have attracted a lot of attention due to their great potential in practical applications such as traffic signs, emergency signs, safety clothes, luminescent ceramics pigments and recently biological applications. More than two decades the calcium alumina (CaAl_2O_4 - CA) doped with Eu^{2+} and co-doped with different ions has been studied for presenting a persistent luminescence greater than 10h. For this, several methods of synthesis and sintering have been applied. In this work were produced CA ceramics doped with me in different concentrations and co-doped with rare earths. The powders were produced by the method of polymeric precursors and ceramics sintered by a new method that uses a CO_2 laser as the main source of heating. For the production and characterization of the samples, differential thermal analysis techniques, thermogravimetry, X-ray Diffractometry, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, photoluminescence, optical transmittance and X-ray absorption were used. The laser sintered ceramics showed good homogeneity between the center and the edge, low porosity and transmittance from 45 to 70% in the range 400 to 900 nm. Through the results of Raman spectroscopy and X-ray diffraction, the presence of a single crystalline phase was confirmed, indexed as a monoclinic P_121 space group, which is indispensable to obtain persistent luminescence in the studied system. Through the photoluminescence spectrum it was observed that all samples presented emission at 440 nm characteristic of the transition $4f_65d_1 \rightarrow 4f_7$ of the Eu in the studied matrix. The low temperature photoluminescence analyses suggest the occupation of Eu^{2+} in only two of the three possible sites, this fact may be related to the laser sintering process to be extremely fast. Through the spectrum of XANES was confirmed the presence of both the Eu^{2+} and the Eu^{3+} in all samples and that the amount of Eu^{3+} is higher. However, the ceramics presented a good persistent luminescence, with visible emission to the naked eye for several hours, being the sample doped with Nd that showed greater persistence.

Capítulo 1 - Introdução e Objetivos

1.1 - Introdução

Materiais que apresentam propriedade de emissão de luz por um longo período de tempo, mesmo após cessada a excitação, atraem a curiosidade de cientistas há muito tempo. O primeiro relato científico dessa propriedade vem da descoberta da pedra de Bologna no início do século XVII, hoje sabe-se que ela apresenta esta característica devido impurezas monovalentes de cobre em sua composição de BaS^[1].

A primeira aplicação comercial deste tipo de material veio há cerca de 100 anos, com a descoberta do ZnS: Cu. Entretanto, ele apresenta uma extrema sensibilidade à umidade, o que torna sua aplicação bastante restrita^[2]. Por um longo período essa área de pesquisa pareceu estagnar, porém no fim dos anos 90 ocorreu um grande “boom” com a descoberta de uma nova classe de materiais: os aluminatos de estrôncio e cálcio dopados e co-dopados com íons terras raras, apresentados no famoso trabalho de Matsuzawa et al.^[3], atualmente com 1.173 citações no *ISI*. Desde então as pesquisas vêm se desenvolvendo bastante a fim de descobrir novos materiais e também melhorar as propriedades dos já existentes.

Esses materiais apresentam uma ampla gama de aplicações, onde a mais direta e comum é na utilização para artigos de decoração e equipamentos de sinalização, como por exemplo, sinais de trânsito, sinais de emergência, roupas de segurança, pigmentos cerâmicos luminescentes com aplicação em letreiros luminosos, pisos e revestimentos para logomarcas e fachadas personalizadas, sinalização de perigo, e recentemente aplicação biológica, etc. ^[4-5]. Na Figura 1.1 são ilustradas algumas aplicações de materiais com luminescência persistente.

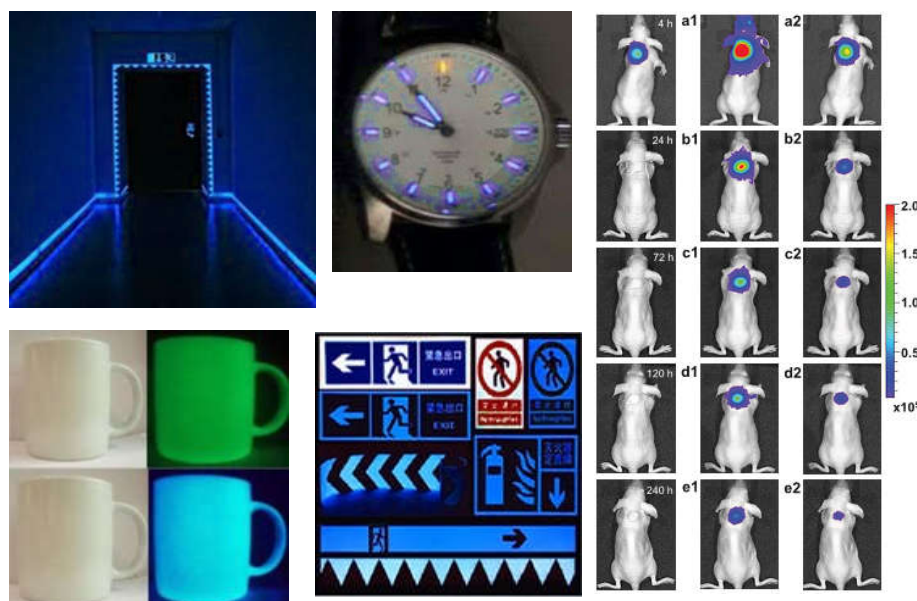


Figura 1. 1: Exemplos de aplicações de materiais que apresentam luminescência persistente.

Diversos métodos de produção e condições de síntese dos aluminatos vêm sendo apresentados na literatura. O mais utilizado convencionalmente é o método de reação de estado sólido [6-8]. Entretanto este método possui algumas desvantagens, como a necessidade de altas temperaturas de calcinação e baixo grau de homogeneização. Para contornar esses problemas outros processos de produção têm sido empregados, baseados tanto em princípios físicos, a exemplo do método de combustão [9] e hidrotermal [10], como em princípios químicos, a exemplo do Sol-gel [11, 12] e Pechini [13]. A vantagem dos métodos químicos é a possibilidade de utilização de menores temperaturas de calcinação e obter amostras com um melhor grau de homogeneidade. Em particular o método Pechini é interessante devido à boa homogeneidade dos íons, baixas temperaturas de síntese e alto grau de pureza, não requer condições especiais de processamento e ainda utiliza reagentes simples como ácido cítrico, etileno glicol, nitratos e/ou cloretos [14]. Por todos esses motivos, o método Pechini geralmente com alguma variação, vem sendo aplicado na produção dos aluminatos e vem apresentando bons resultados [13, 15-17].

Por outro lado, quando se deseja obter um corpo compacto e com rigidez mecânica é preciso submeter o pó obtido a um processo de compactação e posterior sinterização. Convencionalmente, a sinterização é feita utilizando um forno resistivo, entretanto métodos não convencionais vêm sendo utilizados cada vez com maior frequência. Dentre eles um método que tem apresentado bons resultados é o de sinterização a laser [18-20]. Nesse processo, um laser de CO₂ é utilizado como principal fonte de aquecimento. As principais vantagens deste método são: a rapidez no processamento; a possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento (cerca de 2000°C/min); a não utilização de cadinhos, diminuindo assim o risco de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão [21, 22]. Adicionalmente, algumas alterações nas propriedades físicas têm sido reportadas na literatura devido à utilização do laser de CO₂ no Bi₄Ge₃O₁₂ [18], por exemplo, foi observado que as cerâmicas tratadas a laser apresentaram um maior grau de transparência e melhor eficiência de cintilação quando comparadas com as cerâmicas sinterizadas convencionalmente em forno elétrico. Em vidros e vitrocerâmicas tratadas a laser também são observadas modificações em suas propriedades, como por exemplo, a redução do Eu³⁺ para Eu²⁺ em vidros silicatos co-dopados com alumínio [23].

No campo da óptica, a transparência é a propriedade física dos materiais de permitir que a luz passe através dele sem ser espalhada ou absorvida. Os materiais transparentes

ópticos convencionais incluem principalmente vidros, polímeros e hidretos alcalinos que tem sido amplamente utilizado nas indústrias e no cotidiano. No entanto, esses materiais têm baixa resistência mecânica e, por vezes, estabilizações químicas e físicas insuficientes. Mais importante ainda, os materiais transparentes convencionais têm uma forte absorção na faixa IR tornando-os não adequados para aplicações nesta faixa espectral. Além disso, eles geralmente possuem temperaturas relativamente baixas ($<600^{\circ}\text{C}$), de modo que não podem ser usadas para aplicações em altas temperaturas. Como resultado, é desejável desenvolver novos materiais transparentes que possam ser usados para aplicações que operam em ambientes extremos [24].

Semelhante ao da cerâmica usual, o processo de cerâmica transparente também consiste em síntese de pó precursor, compactação, calcinação / sinterização e pós-tratamento (recozimento, usinagem e polimento). No entanto, o processo de cerâmica transparente tem seus requisitos especiais, especialmente para a síntese de pó e sinterização. Uma vez que a síntese de pós de alta qualidade para cerâmica transparente não é significativamente diferente de outros materiais, que podem ser amplamente encontrados na literatura, basta concentrar-se nas técnicas de sinterização, incluindo pressão quente (HP), iso-pressão quente (HIP), sinterização a vácuo, sinterização de plasma de faísca (SPS) e sinterização por microondas [24]. Esses materiais transparentes possuem diversas aplicações na utilização ortodôntica, iluminação, emissores de infravermelho, energia solar, lentes, lasers e produtos decorativos [25].

1.2 - Objetivo

O objetivo principal desta tese é o estudo das propriedades ópticas das cerâmicas transparentes de CaAl_2O_4 sinterizadas a laser e dopadas com diferentes concentrações de Eu, Ce, Dy, Gd, La, Nd, Y, visando suas aplicações como material persistente luminescentes transparente. A seguir são detalhados os objetivos específicos:

- Preparar os pós de CaAl_2O_4 : Eu^{2+} , RE^{3+} , (RE: Ce, Dy, Gd, La, Nd, Y) pelo método dos precursores poliméricos.

- Caracterização estrutural e óptica das cerâmicas pelas seguintes técnicas: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, radioluminescência e fotoluminescência a baixa temperatura e a temperatura ambiente, transmitância óptica, XANES.

- Investigar as propriedades luminescentes através da caracterização óptica para verificar a influência da variação da concentração e dos diferentes co-dopantes.

1.3 - Organização da tese

A tese foi organizada em 6 capítulos.

O primeiro deles é o presente capítulo (capítulo 1), o qual faz uma revisão geral do tema a ser discutido, apresentando as motivações e objetivos a serem alcançados;

O capítulo 2 traz uma abordagem sobre aos fundamentos teóricos necessários para o entendimento deste trabalho, bem como o estado da arte do CaAl_2O_4 .

No capítulo 3 são apresentados conceitos básicos sobre os métodos e técnicas experimentais aplicados e condições experimentais empregadas para a realização da produção e caracterização do material.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos acerca da síntese dos pós, sinterização a laser, propriedades estruturais e caracterização óptica dos corpos cerâmicos produzidos.

No capítulo 5 é feita uma conclusão final do trabalho.

O capítulo 6 apresenta propostas e ideias para a continuidade do trabalho e aprimoramento dos resultados obtidos.

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

2.1 - Luminescência

Luminescência é o fenômeno de emissão de luz devido a liberação de energia armazenada, geralmente luz visível, ultravioleta, infravermelho ou ionizante. A luz emitida possui um comprimento de onda maior que o da radiação incidente (Lei de Stokes). Ademais, o comprimento de onda da luz emitida é característico do material luminescente e não da radiação incidente ^[26]. Um material luminescente pode ser categorizado como um sólido que converte um tipo de energia em radiação eletromagnética ^[27].

Os vários fenômenos luminescentes são nomeados de acordo com o tipo de radiação utilizada para gerar a emissão. Por exemplo, a fotoluminescência (luz visível ou ultravioleta), a radioluminescência (raios X ou radiação nuclear – raios gama, beta, etc.), catodoluminescência (feixe de elétrons), termoluminescência (energia térmica), etc. ^[28].

Comumente os materiais luminescentes são constituídos de uma matriz hospedeira inorgânica dopada com um íon ativador. Os íons ativadores normalmente utilizados são os íons terras raras (ex. Eu^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , etc.) e alguns metais de transição (ex. Mn^{2+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , etc.).

A fotoluminescência desses materiais pode ser descrita sucintamente como: o íon ativador absorve a energia de excitação e emite radiação luminosa de menor energia, podendo também decair de maneira não radiativa, emitindo calor (Figura 2.1a). Em alguns casos utiliza-se também um íon sensibilizador que absorve a energia e transfere para o íon ativador que decai radiativamente emitindo luz (Figura 2.1b) ^[27].

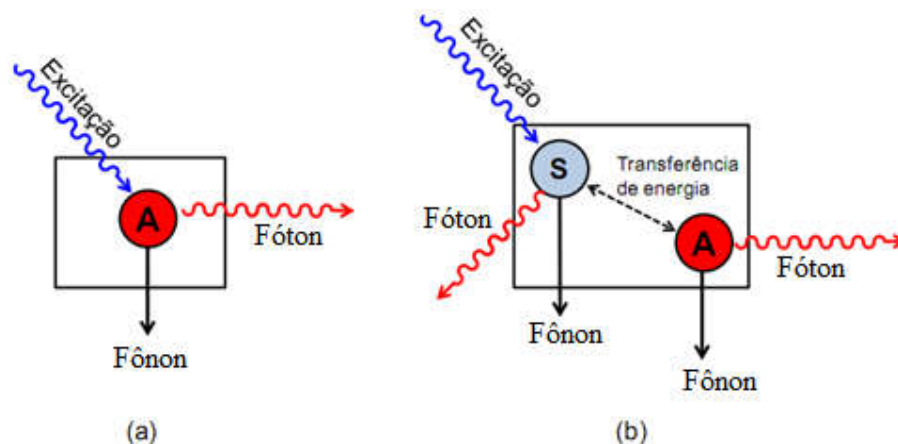


Figura 2. 1:Esquema de emissão de um íon ativador (A) em uma matriz a) sem e b) com um íon sensibilizador (S) adaptado de [27].

Em geral as propriedades espectroscópicas dos materiais luminescentes dependem dos íons ativadores e sensibilizadores, mas a matriz hospedeira deve apresentar uma característica

importante, o *band gap*. A diferença de energia entre o topo da Banda de Valência (BV) e a base da Banda de Condução (BC) de um material determina o *band gap* (Figura 2. 2a). Um material é dito condutor ($E_g \sim 0\text{eV}$), semicondutor ou isolante pela energia do seu *band gap* (Figura 2.2b) ^[29]. Num material condutor a energia do band gap é zero, possibilitando a mobilidade dos portadores de carga mais facilmente entre as duas bandas; em um material semicondutor já existe uma diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, essa diferença é de aproximadamente 1 à 3 *eV*; e para os isolantes essa diferença de energia é superior a 3 *eV*. Isso quer dizer que, para que um material possa conduzir portadores de carga, eles devem ganhar energia para chegar a banda de condução, essa energia é exatamente a energia do band gap. Em materiais isolantes como os óxidos, aluminatos e silicatos a banda de valência encontra-se preenchida, portanto carregada positivamente, enquanto que, a banda de condução encontra-se vazia, possuindo afinidade por elétrons.

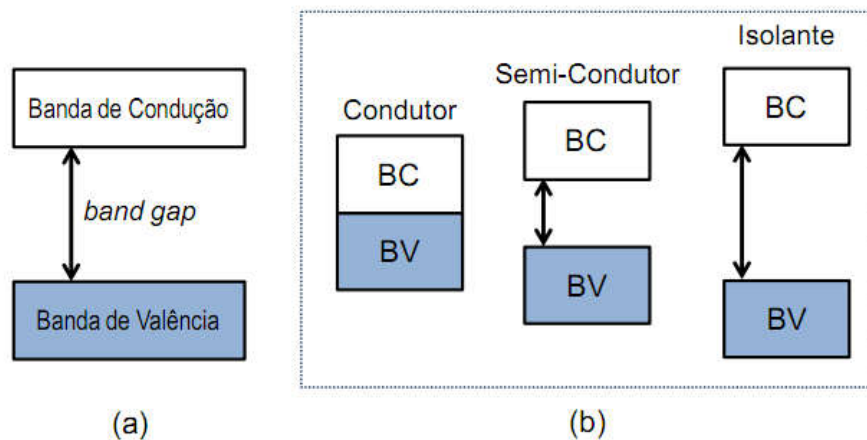


Figura 2. 2: Esquema das bandas de valência, condução e band gap de um material, adaptado de [29].

A dopagem de materiais luminescentes com íons ativadores é de fundamental importância nas propriedades estruturais, ópticas, magnéticas e etc. Com a finalidade de se obter uma solução sólida, essa dopagem deve seguir a *regra de Vegard* ^[30]: i) os raios iônicos dos íons dopantes e substituídos não devem diferir de mais de 15%; ii) os íons devem possuir a mesma valência e iii) as estruturas devem ser similares. Quando esta regra não é obedecida a substituição é limitada e outros fatores devem ser considerados no sistema. No caso de dopantes com raio iônico muito diferente pode ocorrer, por exemplo, uma segregação de fases no material. Além do que, para a dopagem de um íon com valência diferente é necessária uma compensação de cargas para manter a neutralidade do sistema. A compensação de carga gera

defeitos na matriz inorgânica que podem exercer funções na emissão excitônica [27] ou no armazenamento de energia da luminescência persistente [3,31].

2.2 Luminescência Persistente

O primeiro relato científico a respeito da luminescência persistente foi no início do século XVII em 1603, quando o italiano Vincenzo Cascariolo preparou a pedra Bolonha a partir da calcinação de um mineral do Monte Paderno perto a Bolonha. Este material foi em seguida identificado como BaS preparado a partir do BaSO₄. Segundo Cascariolo esse material era capaz de emitir luz sem a necessidade de aquecimento, se fosse previamente irradiado por luz solar ou chamas. Mesmo sendo um material conhecido a mais de 400 anos, só há alguns anos que foi relatado que a luminescência desse material era devido a íons de Cu⁺ presentes como impureza no mineral utilizado [1].

A luminescência persistente é um fenômeno no qual um material emite luz por um período de tempo que pode variar de minutos a várias horas depois de cessada a irradiação. A excitação utilizada pode estar na região do visível, ultravioleta, raios X ou radiação gama. A luminescência persistente é muitas vezes erroneamente confundida com a fosforescência devido ao tempo de duração, entretanto, trata-se de dois fenômenos diferentes. A fosforescência é um termo apropriado para a utilização no contexto de luminescência de compostos orgânicos que envolvem transição proibida por spin ($\Delta S \neq 0$) de um estado tripleto para um singleto, com um tempo longo, mas são perfeitamente naturais. O longo tempo de decaimento da persistência luminescente, no entanto é devido ao armazenamento da energia de excitação por armadilhas (*traps*) e é liberada a partir de energia térmica. Portanto, a luminescência persistente é um tipo de luminescência termicamente estimulada - *Thermally Stimulated Luminescence (TSL)* [32]. O termo luminescência persistente (*persistent luminescence*) foi oficialmente aceito no *International Workshop on Persistent Phosphors* na Bélgica em 2011 [33].

Na luminescência persistente a intensidade luminosa (luminância) deve atingir um valor de 0,32 mC/m² após um período de tempo (algumas horas) cessada a excitação, à temperatura ambiente. O valor de 0,32 mC/m² corresponde a 100 vezes limite mínimo da percepção do olho humano adaptado ao escuro [2].

2.3 Elementos Terras Raras

A comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda usar a expressão “metais das terras raras” para os elementos escândio (Sc), ítrio (Y) e os de números atômicos de 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu). O termo “série do lantânio” é usado para os elementos que vão do La ao Lu e o termo “lantanídeos” (Ln) é usado para se referir aos elementos de número atômicos 58 a 71 (Ce a Lu) ^[34].

Originalmente, devido a sua ocorrência em óxidos ou “terras” e a relativa dificuldade de serem encontrados, os elementos lantanídeos foram nomeados como “terras raras – RE”. Atualmente sabe-se que estes elementos não são raros, e a abundância na litosfera é relativamente alta ^[34]. Os elementos terras raras menos abundantes na crosta terrestre são o Túlio (0,3 ppm) e o Lutécio (0,7 ppm), no entanto são mais abundantes que a Prata (0,07 ppm) e o Bismuto (0,008 ppm). Os elementos terras raras menos abundantes na crosta terrestre são o Túlio (0,3 ppm) e o Lutécio (0,7 ppm), no entanto são mais abundantes que a Prata (0,07 ppm) e o Bismuto (0,008 ppm) ^[35], por exemplo. Os TR com número atômico par são mais abundantes que aqueles de número atômico ímpar. A Figura 2.3 apresenta a abundância na crosta terrestre dos TR, com uma significativa predominância dos elementos mais leves comparados aos mais pesados ^[34].

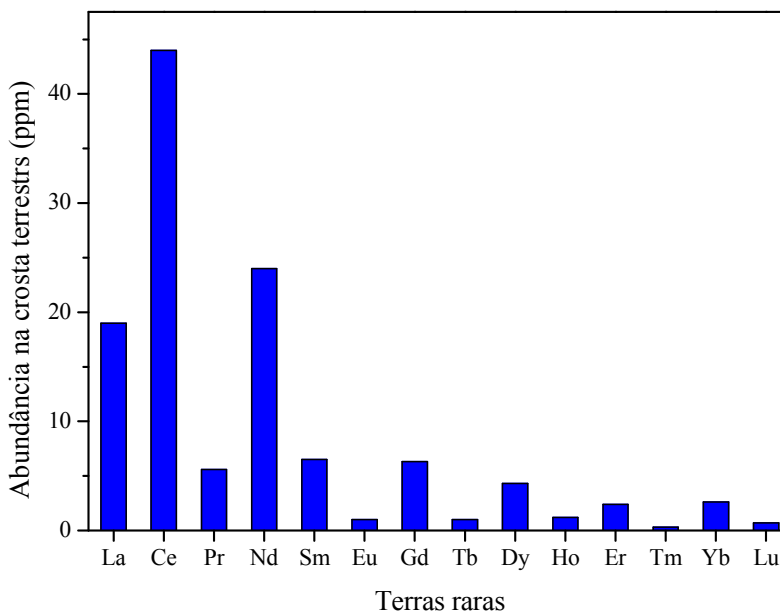


Figura 2. 3: Abundância dos elementos Terras Raras na crosta terrestre adaptado de [34].

Os elementos lantanídeos têm em comum a estrutura eletrônica do Xe ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) com dois ($[Xe] 4f^N 6s^2$) ou três elétrons $[Xe] 4f^N 5d 6s^2$ nas camadas mais externas. Para formar íons os elétrons das camadas 5d e 6s são removidos de forma que os íons Ln^{3+} apresentam distribuição eletrônica $[Xe]4f^N$ em que N varia de 1-14. A medida que o número atômico aumenta há uma diminuição regular no raio iônico conhecido como contração lantanídica. Essa contração ocorre devido a blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro elétron 4f. Como resultado dessa contração, a distribuição de carga dos elétrons 4f estão internas aquelas das camadas 5s e 5p (Figura 2.4). Essas camadas mais externas blindam os elétrons da camada 4f do ambiente químico ao qual pertencem deixando suas propriedades praticamente independente da sua vizinhança [36, 37].

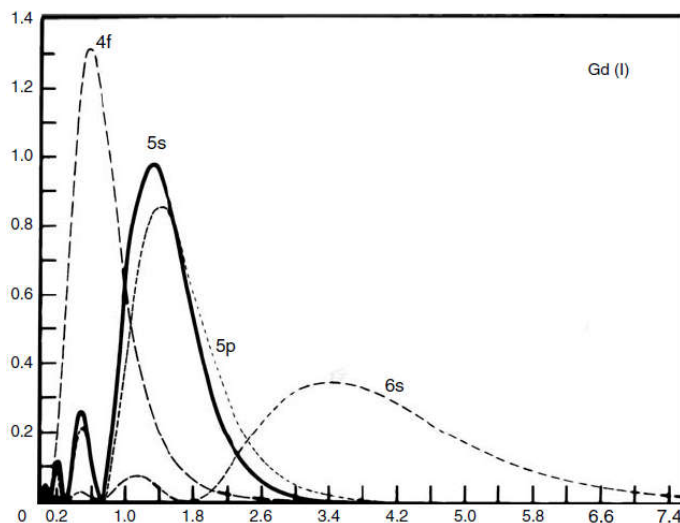


Figura 2. 4: Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^+ [37].

Os terras raras podem apresentar diferentes estados de oxidação. O estado de oxidação mais comum é o trivalente por ser mais estável termodinamicamente, podendo ocorrer em todos os terras raras. Eventualmente pode-se obter os estados de oxidação 2+ ou 4+ para elementos que podem adquirir em seus orbitais configurações vazias (f^0), semipreenchidas (f^7) ou totalmente preenchidas (f^{14}), como por exemplo, os íons Ce^{4+} (f^0), Tb^{4+} (f^7), Eu^{2+} (f^7) e Yb^{2+} (f^{14}) [38]

As configurações eletrônicas dos átomos polieletrônicos, como os terras raras, por exemplo, são representadas pelo termo espectroscópico $^{2S+1}L_J$, no qual L é o momento angular orbital total e é representado por S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), F ($L = 3$) e assim por diante; S é o número quântico de momento angular de spin total com multiplicidade $2S+1$ e J

$(J=L+S, \dots, |L-S|)$ é o número quântico de momento angular total com degenerescência $2J+1$ [38].

Neste trabalho, as amostras de aluminato de cálcio (CaAl_2O_4) foram dopadas com elementos terras raras Európio (Eu), Disprósio (Dy), Neodímio (Nd), Lantânio (Ln), Gadolínio (Gd), Cério (Ce); e um estudo das propriedades ópticas obtidas a partir destas dopagens, levando em consideração a concentração dos dopantes e a sinterização a laser, foi realizado.

2.4 Sinterização

A sinterização é um processo amplamente conhecido e utilizado desde os primórdios da civilização. Acredita-se que os primeiros produtos sinterizados tenham sido tijolos aquecidos para aumentar a sua resistência. Também há relatos da utilização desse processo pelos Incas para a sinterização de joias de ouro/platina e pelos egípcios para a sinterização de metais e cerâmicas por volta do ano 3000 a.c [39]. No entanto, foi somente após a década de 1940 que a sinterização foi estudada fundamentalmente e cientificamente. Desde então, desenvolvimentos notáveis em ciência de sinterização têm sido realizados [40].

Sinterização é uma técnica de processamento utilizada para a produção de materiais e componentes de metal e/ou pós cerâmicos com densidade controlada através da aplicação de energia térmica [40]. Em muitos casos, a sinterização é acompanhada pela densificação do material, na qual as partículas se atraem e se comprimem para eliminar os poros, por meio de processos difusivos. Existem, no entanto, situações em que ocorre expansão, ou que as dimensões do corpo cerâmico se mantêm constantes.

Basicamente, o processo de sinterização pode ser dividido em dois tipos: sinterização de estado sólido e sinterização de fase líquida. A sinterização de estado sólido ocorre quando o pó compacto é totalmente densificado no estado sólido na temperatura de sinterização, enquanto a sinterização de fase líquida ocorre quando uma fase líquida está presente no pó compacto durante a sinterização [40]. As principais variáveis que determinam a sinterabilidade de um pó compacto podem ser divididas em duas categorias: variáveis materiais e variáveis do processo. As variáveis relacionadas com as matérias-primas ou pós de partida (variáveis materiais) incluem sua composição química, tamanho das partículas, morfologia, distribuição de tamanho das partículas, grau de aglomeração das partículas, etc. Em particular, compactos que contém mais do que dois tipos de pós, a homogeneidade da mistura em pó é de primordial importância. Para melhorar a homogeneidade, não só a moagem mecânica, mas também o

processamento químico tais como: processos de co-precipitação e sol-gel, têm sido investigados e utilizados. As outras variáveis envolvidas na sinterização são principalmente variáveis termodinâmicas, tais como temperatura, tempo, clima, pressão, taxa de aquecimento e resfriamento, etc. ^[40].

A força-motriz para a sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema, que pode ocorrer de duas formas: pela redução da área superficial e das interfaces do compacto (crescimento de grãos); ou pela substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido (densificação), que são menos energéticas. Deste modo, as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização resultam sempre da combinação dos efeitos de crescimento de grãos e densificação, como ilustrado na Figura 2.5.

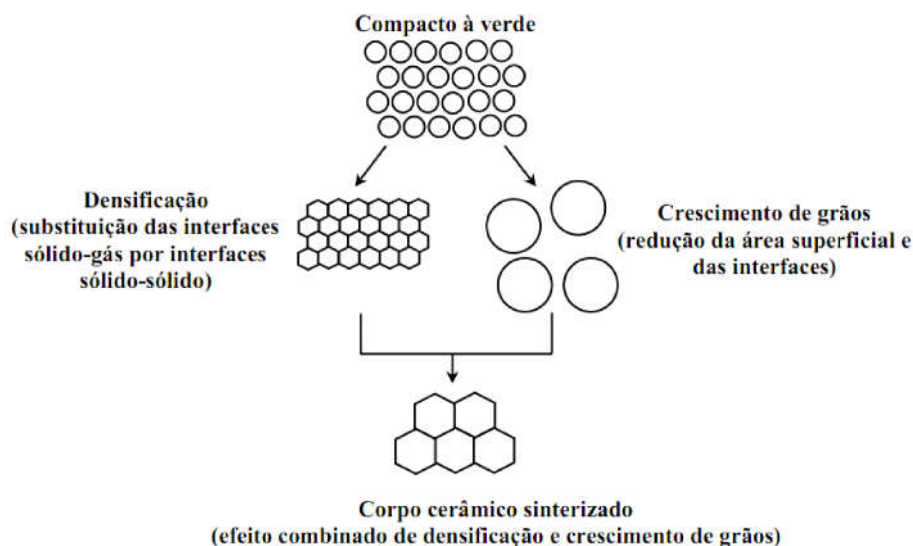


Figura 2. 5: Ilustração do processo de sinterização envolvendo os processos de densificação e crescimento de grão ^[40].

De uma maneira geral, a cinética de sinterização é subdividida em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. Na Figura 2.6 está ilustrada uma curva típica de densificação ressaltando os estágios através do tempo de sinterização. O estágio inicial é definido como a parte do processo no qual ocorre o arredondamento das partículas, havendo formação de pescoços ou de contornos entre os mesmos, com pouco crescimento de grão, e significativa redução na área superficial livre e na porosidade. No estágio intermediário, ocorre acentuado crescimento de grãos e fechamento dos poros, acompanhado de densificação. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação ^[40]. Diversos modelos teóricos que descrevem a cinética de

sinterização de materiais cerâmicos são apresentados e discutidos na Literatura, porém esta discussão não será abordada em nosso trabalho.

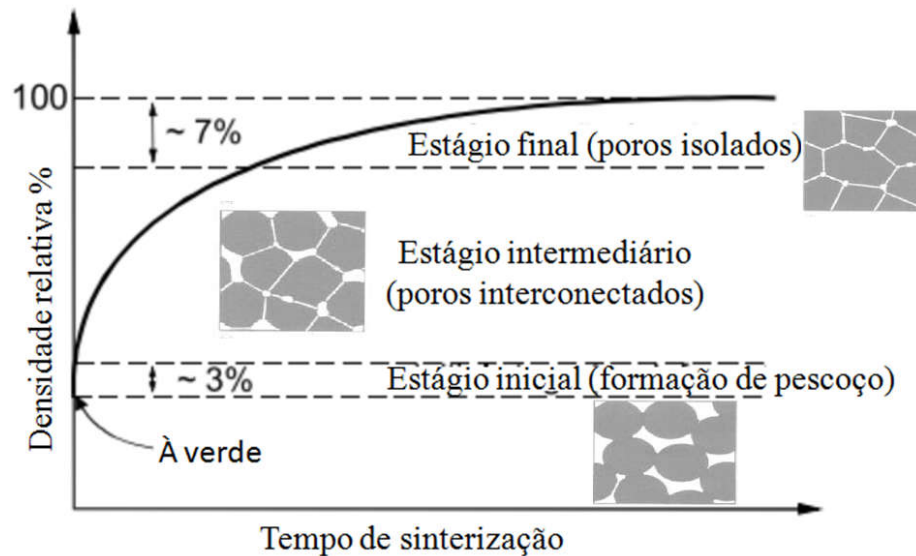


Figura 2. 6: Curva esquemática de densificação de um pó compactado em função do tempo de sinterização.

2.5 O Laser de CO₂ e a Sinterização a Laser

O termo laser é um acrônimo para *light amplification by stimulated emission of radiation* que significa amplificação da luz pela emissão estimulada da radiação. Há diferentes tipos de laser, mas todos eles compartilham um elemento crucial: cada um contém um material capaz de amplificar a radiação chamado de meio ativo ^[41]. Os lasers são classificados de acordo com o tipo de material de que é feito o meio ativo, o qual pode ser do tipo sólido, líquido ou gasoso.

A luz emitida por um laser possui algumas propriedades que a distinguem da luz emitida por fontes de luz convencional. Estas propriedades são a monocromaticidade, alto grau de colimação e coerência do feixe. A monocromaticidade se refere a propriedade de que todos os fótons possuem o mesmo comprimento de onda. A colimação é caracterizada pelo fato de que os fótons têm a mesma direção. Já a coerência é a medida da correlação entre as fases medidas em diferentes pontos de uma onda ^[41].

A emissão da luz laser está associada com transições de um elétron de um estado de energia maior para um de energia menor em um átomo. Inicialmente há uma excitação de um átomo do estado fundamental para o estado excitado pela absorção de energia. Quando o átomo excitado retorna ao nível fundamental ele emite um fóton. Esse fóton vai desexcitar

outro átomo. Isto resulta na emissão estimulada, em que o fóton incidente e o emitido têm as mesmas características e estão em fase, resultando em um alto grau de coerência ^[42].

O laser de CO₂ foi um dos primeiros tipos de lasers construídos, e até hoje permanece o mais popular de todos. Ele é um dos mais poderosos e eficientes lasers e desempenha um papel importante no processamento de materiais. Desde sua invenção, em 1960, ele tem tido um crescente uso no processamento de materiais. Esta ferramenta versátil é usada para perfuração, corte, tratamento térmico, crescimento de cristal, síntese de material e sinterização de materiais cerâmicos ^[43].

O meio ativo desse laser consiste basicamente de uma mistura de CO₂ e N₂. Colisões entre elétrons acelerados em uma descarga elétrica excitam os átomos de N₂. Os átomos de N₂ excitados transferem sua energia através de colisões para as moléculas de CO₂ que passam do estado fundamental (000) para o estado excitado (001). Finalmente há um rápido decaimento do estado excitado (001) para o estado metaestável (100) com a emissão de fótons com comprimento de onda de 10.6 μm ^[42], como representado na Figura 2.7.

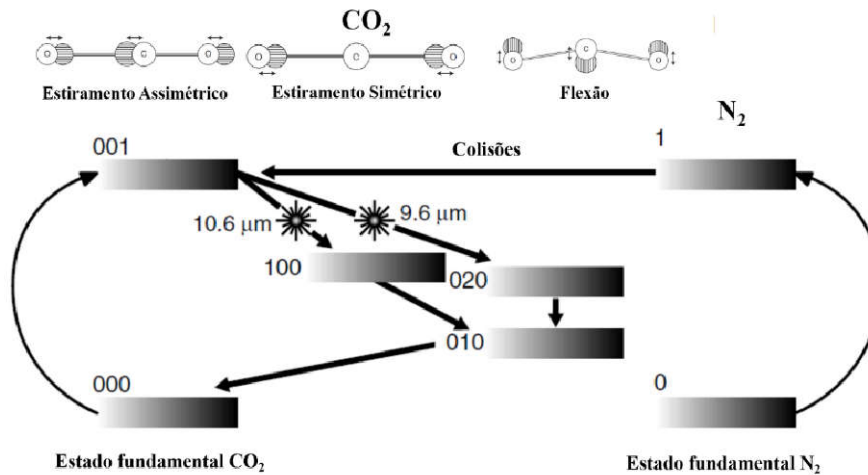


Figura 2. 7: Esquema dos níveis de energia no laser de CO₂ adaptado de [42].

A sinterização a laser consiste em focar o feixe de um laser em um material que desejamos sinterizar. Neste método, em geral, um laser de CO₂ é a única fonte de aquecimento que é responsável por fornecer energia para ativar termicamente o processo de sinterização. As principais vantagens desta técnica são: o rápido processamento já que a radiação laser é eficientemente absorvida pelos óxidos cerâmicos; as altas taxas de aquecimento e resfriamento (cerca de 2000 °C/min) que pode possibilitar um estado longe do equilíbrio termodinâmico; não utilização de cadinhos, reduzindo assim o risco de contaminação; e o potencial para sinterização de materiais com alto ponto de fusão ^[21,44].

2.6 O estado da arte do CaAl_2O_4

A família dos alcalinos terrosos dopada e co-dopada com íons terras raras, MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), nas últimas décadas, tem atraído a atenção de diversos pesquisadores, por apresentarem a propriedade de luminescência persistente.

Há alguns anos os materiais utilizados eram a base de sulfeto de zinco dopado com cobre e cobalto, e sua luminescência era de baixa intensidade e de poucas horas. Desde a descoberta do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ monoclinico em 1966 por Host Lange ^[45] e descrito dois anos mais tarde por Blasse e Brill ^[46] junto com o $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, diversos trabalhos têm sido realizados nestes materiais, a exemplo da descoberta da fosforescência do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ co-dopado, relatado por Matsuzawa ^[3].

Devido a esses resultados promissores, uma busca por um método para sintetizar $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ co-dopado de forma eficiente, barata, simples, e melhorar a qualidade desse material foi iniciada. Os métodos Pechini ^[47], combustão ^[48-50], micro-ondas ^[51], sol-gel ^[52-54], síntese a laser ^[55], dentre outros, tem sido empregado com sucesso na síntese do $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ co-dopado. Porém, nem todas as técnicas produzem materiais com propriedades luminescentes e cristalográficas idênticas. É possível também, encontrar na literatura diversos tempos de luminescência persistente ^[9-56-57]. Recentemente foi publicado no trabalho do Smet e col. ^[58] a obtenção do aluminato de cálcio com intensidade de três a quatro vezes maior que o comercial e o tempo de luminescência de 48 horas.

O aluminato de cálcio apresenta mais de uma estrutura possível, a monoclinica que é a de destaque com relação a luminescência persistente ^[59], a hexagonal ^[52,59] e a ortorrômbica ^[60]. A fase monoclinica (Figura 2.8) apresenta três sítios de Ca^{2+} , um deles está coordenado por nove átomos de oxigênio e os outros dois por seis átomos de oxigênio com distâncias médias de $\text{Ca} - \text{O}$ (2,42 e 2,43 Å) para coordenação 6 e (2,78 Å) para coordenação 9. ^[61], pertence ao grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$ com parâmetros de rede $a = 8,699$ Å, $b = 8,099$ Å, $c = 15,217$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 90,18^\circ$ ^[62].

A fase monoclinica é estável a baixa temperatura apresentando uma transição reversível em 650°C para a fase hexagonal. Ambas as estruturas são caracterizadas por seis tetraedros ligados em forma de anel, cada tetraedro é composto de um íon de alumínio coordenado por quatro oxigênios, e o centro de cada anel comporta o íon alcalino terroso Ca ^[59].

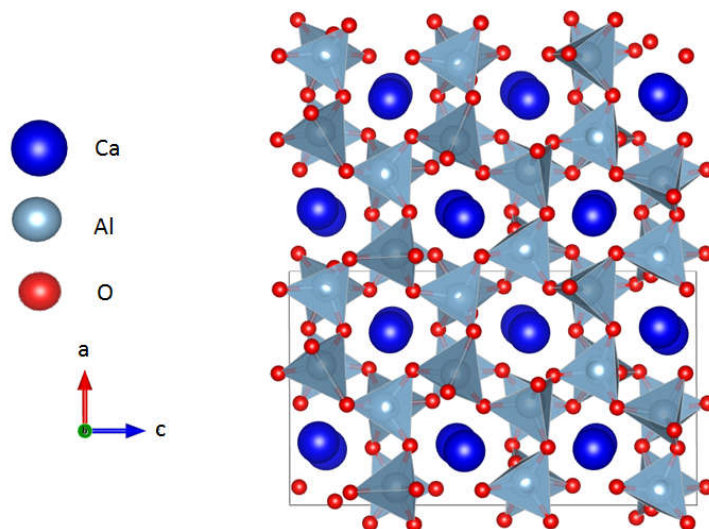


Figura 2. 8: Estruturas típicas do CaAl_2O_4 à temperatura ambiente.

A sinterização tem como objetivo obter um material com rigidez mecânica com o aumento da temperatura. No material de estudo, um fenômeno importante que pode ocorrer durante o processo de sinterização das cerâmicas é a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} . O processo de redução geralmente se dá pela sinterização ou tratamento térmico sob atmosfera redutora durante o aquecimento com o uso de uma mistura gasosa, por exemplo de $\text{N}_2:\text{H}_2$ (95%/5%) [63]. Contudo, no presente trabalho, esta reação de redução ocorre em razão da utilização de um laser de CO_2 durante o processo de sinterização, realizado em atmosfera aberta. Os resultados apresentados nessa seção visam o melhoramento da microestrutura das cerâmicas juntamente com o aumento da intensidade e tempo de emissão luminescente a olho nu e a sua posterior caracterização (micro)estrutural.

Testes iniciais de sinterização para amostras de aluminato de estrôncio foram realizados por Souza e Silva (2012) [130] em nosso grupo que pesquisa, em que se observou que a densificação não aconteceu por completo apresentando uma morfologia disforme e a presença de trincas. No entanto, as amostras sinterizadas nestas condições apresentaram uma luminescência na cor verde com alta intensidade e longa duração quando irradiadas sob luz ultravioleta ou mesmo visível. Para tentar resolver estes problemas, outros testes foram realizados. O primeiro foi o aumento da densidade de potência, que melhorou consideravelmente a microestrutura das cerâmicas (aumento da homogeneidade entre o centro e a borda) e aumentou a intensidade luminescente a olho nu, porém não resolveu o problema das trincas.

Como a radiação laser possui uma penetração óptica de poucos microns sobre materiais óxidos, tornando assim a espessura da amostra um parâmetro importante na sinterização, outro parâmetro analisado foi a espessura das cerâmicas à verde (antes da sinterização). Esse parâmetro foi controlado realizando pesagem do pó a ser prensado e mantendo a pressão de compactação do pó constante em 90 Kgf (outros valores foram testados mas omitidos por não apresentarem resultados satisfatórios). Inicialmente as cerâmicas apresentaram uma espessura de 2 mm, porém os testes mostraram que estas cerâmicas não apresentavam uma boa densificação volumétrica e então foram testadas outras duas espessuras, de 0,7 mm e 1,2 mm, ambas apresentaram resultados semelhantes conforme apresentado na Figura 2.9a e b, respectivamente [64]. Em ambas as amostras são observados poros internos que não são vistos superficialmente (neste caso as imagens foram realizadas na superfície fraturada), e que estão relacionados à velocidade do processamento e o aprisionamento de gases. Outros testes também foram realizados variando as condições de calcinação do pó, porém em todos os casos houve o aparecimento de poros internos.

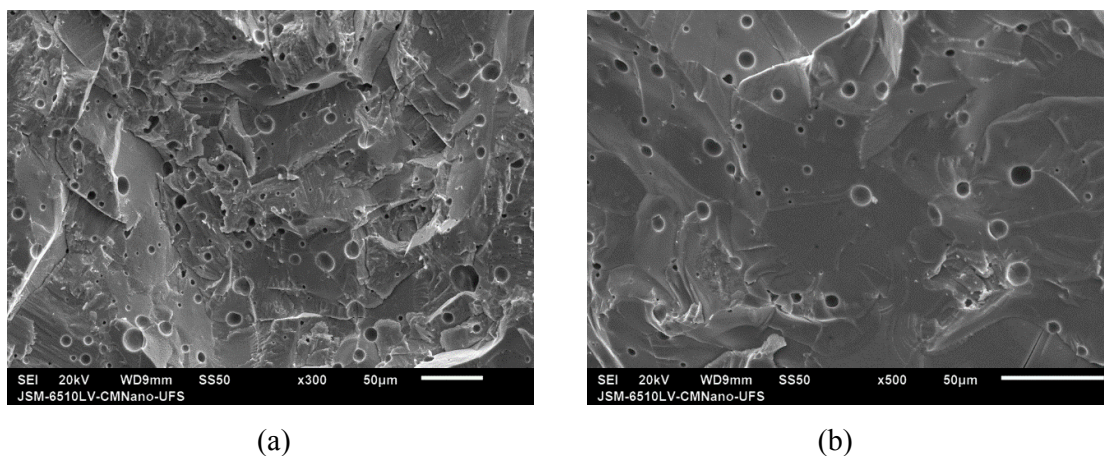


Figura 2.9: Imagens de MEV da região central da seção transversal (fratura) de cerâmicas de $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4$ sinterizadas a $(2,00 \pm 0,03) \text{ W/mm}^2$: (a) com espessura de 0,7 mm; (b) com espessura de 1,0 mm [64].

2.6.1 O processo de redução do Eu^{3+} no sistema $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$

A redução do Eu^{3+} para o Eu^{2+} é uma condição para que a propriedade de luminescência persistente esteja presente no CaAl_2O_4 . Porém, os materiais precursores contendo esse elemento são encontrados no estado de valência III. Em geral é realizado um processo de redução deste íon durante o processamento dos materiais. Diversos métodos de

redução são relatados na literatura, os mais comuns são a redução por utilização de mistura gasosa de H_2/N_2 , em meio rico em CO , CO_2 ou H_2 [65].

De acordo com Rezende et al. (2014) e Rezende et al. (2015) o processo de redução durante a calcinação desses materiais pode ser dividido em três estágios principais: (i) no início do ciclo, aquecimento, onde prevalece Eu^{3+} ; (ii) na etapa intermediária a altas temperaturas, patamar, onde prevalece o Eu^{2+} ; e (iii) no resfriamento, onde podem ocorrer os processos reversíveis, reoxidação, e prevalece o Eu^{3+} ou Eu^{2+} [65, 66].

Com o intuito de evitar essas condições especiais de preparo, diversos métodos alternativos vêm sendo testados. Por exemplo, métodos de síntese que forneçam como resultado final o material já com o íon de európio na valência desejada. O método de combustão tem-se mostrado eficaz nesse quesito, porém apresenta alguns problemas como resquícios dos precursores no material final [9]. Entretanto, alguns materiais parecem não necessitar de processos de síntese especiais para que ocorra a redução do Eu^{3+} . Em seu trabalho, Pei et al. (1993) mostraram que a redução do Eu^{3+} ocorre espontaneamente no SrB_4O_7 quando produzido via reação de estado sólido à alta temperatura e em atmosfera aberta. No trabalho são propostas quatro condições necessárias para que esta redução ocorra de forma espontânea, são elas [67]:

1 – Íons não oxidantes devem estar presentes na matriz.

2 – O dopante trivalente deve substituir um cátion com valência diferente na matriz. Por exemplo o Eu^{3+} substituindo o Sr^{2+} .

3 – O cátion substituído deve ter raio iônico próximo ao terra rara de valência II.

4 – É importante a presença de um sítio da rede apropriado para o RE^{2+} , ou seja, a rede do composto deve ter uma estrutura apropriada e que favoreça a estabilidade do RE^{2+} .

Além dos processamentos mostrados até agora, existem relatos de um outro método não convencional em que ocorreu a redução do Eu espontaneamente [68] mostraram a redução espontânea do íon de Eu^{3+} para Eu^{2+} quando um laser contínuo de CO_2 foi utilizado para o tratamento térmico de vidros de sílica codopados com alumínio. Mais recentemente e de forma independente, Souza e Silva (2012), Aroz et al. (2012) e Souza et al. (2017) relataram a produção do CAED e SAED utilizando a técnica a laser, e como resultado obtiveram a redução do Eu^{3+} , indicando esta como mais uma alternativa [55,130].

2.6.2 Modelos de luminescência persistente

Durante os últimos anos diversos mecanismos têm sido sugeridos para explicar este fenômeno, que serão descritos nesta seção.

2.6.2.1 Modelo de Clabau

Clabau et al. em 2005 ^[69] analisaram os modelos existentes e apontaram uma série de inconsistências teóricas e experimentais. Para os autores, é altamente improvável que a espécie Eu^{+*} e Dy^{4+} sejam geradas sob uma excitação UV ou visível. Além disso, medidas de EPR em amostras de SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} mostram que a concentração de Eu^{2+} diminui durante a excitação UV e aumenta quando a excitação é interrompida até a extinção da fosforescência. Este resultado evidencia que o Eu^{2+} participa do processo de aprisionamento e, portanto, está em discordância a ideia de transferência de energia para Eu^{2+} , sugerida por Aitasalo et al. ^[70].

O modelo proposto por Clabau et al. para a luminescência em aluminato de estrôncio dopado com íons terras raras está representado na Figura 2.11. O modelo é baseado em três fatos: i) que os orbitais d do Eu^{2+} estão localizados próximo ao fundo da banda de condução da matriz SrAl_2O_4 ; ii) que a concentração de Eu^{2+} diminui sob excitação com luz UV; iii) que as amostras sempre contêm uma pequena quantidade de íons de Eu^{3+} remanescente, não sendo possível reduzir todos os íons de Eu^{3+} em íons de Eu^{2+} durante a produção.

De acordo com Clabau et al., quando o material é excitado, elétrons do Eu^{2+} passam para a camada 5d e paralelamente elétrons da BV são excitados para níveis da camada 4f do Eu^{3+} . Os elétrons promovidos à camada 5d são armadilhados por vacâncias de oxigênio ($V_o^{2\bullet}$) localizadas na vizinhança do Eu^{2+} que agora torna-se trivalente. Enquanto isso o buraco deixado na BV é aprisionado por vacâncias de cátions ($V_{Al}^{3'}$ ou $V_{Sr}^{2'}$). A energia térmica causa o desarmadilhamento dos elétrons das $V_o^{2\bullet}$ diretamente para a camada 5d do Eu^{3+} gerando a luminescência no verde $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^8S_{7/2}$). Outra emissão em 450 nm (no azul) também é observada, porém apenas em baixas temperaturas (150 K). De acordo com o modelo, esta emissão é proveniente da transferência de carga do estado fundamental da configuração $4f^7$ do Eu^{2+} para a BV e está associado ao mecanismo de desarmadilhamento de buracos. Uma das vantagens desse modelo é que ele apresenta alternativa para a luminescência persistente do material não co-dopado. Entretanto este é um modelo puramente qualitativo, já que não apresenta maiores informações sobre a profundidade das armadilhas propostas ^[2].

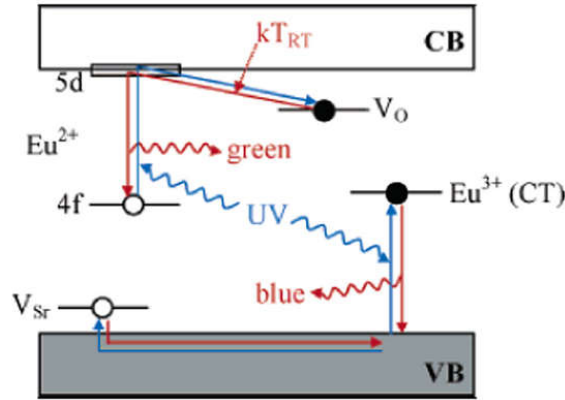


Figura 2. 10: Mecanismo de fosforescência proposto por Clabau para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$.

2.6.2.2 Modelo de Dorenbos

O modelo de Dorenbos (2005) ^[71] baseia-se no estudo dos níveis de energia dos íons lantanídeos em compostos inorgânicos. De acordo com seu modelo (Figura 2.12), o Eu^{2+} é excitado ocasionando a transferência de um elétron da camada 4f para a camada 5d. Como o nível da camada 5d deste íon encontra-se $0,017 \text{ eV}$ abaixo da banda de condução (BC), o elétron é então transferido utilizando energia térmica para a BC e posteriormente aprisionado pelo Dy^{3+} que se torna Dy^{2+} e cuja profundidade da armadilha é de $0,9 \text{ eV}$. Finalmente, ocorre a liberação térmica desse elétron aprisionado seguido da posterior recombinação, dando origem a luminescência. Porém esse modelo ainda apresenta falhas, já que não apresenta alternativa para o fenômeno que ocorre mesmo no material sem co-dopante, apenas com Eu^{2+} e propõe a mudança de valência do co-dopante, não observada experimentalmente.

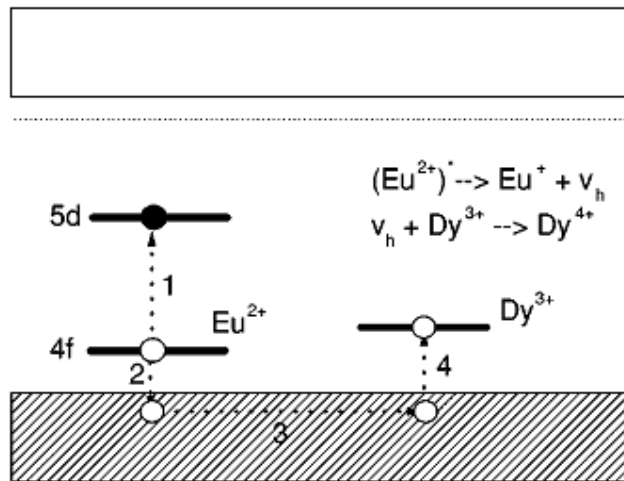


Figura 2. 11: Mecanismo da luminescência persistente proposto por Dorenbos [71].

2.6.2.3 Modelo de Brito

Mais recentemente Brito et al. (2012) ^[2] propuseram algumas ideias para a criação de modelos em materiais que apresentam a luminescência persistente. Essas ideias são baseadas no modelo de Dorenbos (2004) ^[72] para a construção de níveis de energia dos ativadores e na utilização de TL para localização das armadilhas, porém desconsidera a origem das armadilhas. De acordo com Brito et al. (2012) alguns problemas são encontrados no modelo proposto por Clabau et al. (2005), como por exemplo o processo de transferência de cargas que gera a emissão em 450nm. Outro problema por eles relatado é que o modelo de Clabau desconsidera a migração de elétrons para a camada de valência e que se baseia em medidas de fotocondutividades inconsistentes realizadas em trabalhos anteriores. Em seu trabalho Brito et al. (2012) exemplificam suas ideias com a criação do modelo para o $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ (Fig 2.12).

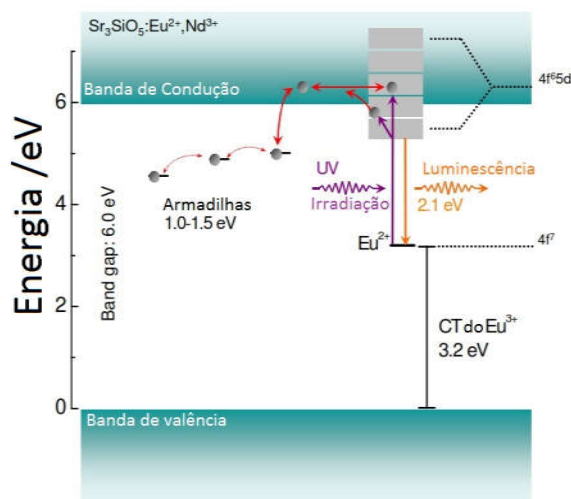


Figura 2. 12: Esquema ilustrativo do modelo proposto por Brito et al. (2012) para o fenômeno de luminescência persistente no $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$.

O processo inicia-se com a excitação do Eu^{2+} para o estado excitado que fica nas proximidades do nível da BC. Devido a essa proximidade dos níveis, alguns dos elétrons podem escapar para a BC do Sr_3SiO_5 , processo esse facilitado pelo tempo de vida relativamente longo da transição do Eu^{2+} . Então, os elétrons podem movimentar-se mais livremente até serem capturados por armadilhas, cuja natureza não é relatada. A etapa de descarregamento é iniciada pela absorção de energia térmica responsável pelo desarmadilhamento dos elétrons, que retornam para a banda de condução e populam o nível do Eu^{2+} excitado, que decai emitindo um fóton de luz. Deixando claro que em qualquer etapa do processo de decaimento é possível que haja rearmadilhamento do elétron, prolongando ainda mais a luminescência. Embora este mecanismo seja convincente, não é inteiramente

quantitativo já que baseia-se em informações obtidas por medidas de emissão, excitação e absorção de bandas de energia e não de níveis estreitos. De acordo com os autores a estimativa de incerteza do método é da ordem de 0,5 eV (Brito et al., 2012).

2.7 Transparência

Um feixe de luz pode atingir a velocidade de aproximadamente $3 \cdot 10^8$ m/s, quando no vácuo. No entanto, a luz pode se propagar em outros meios além do vácuo. Esses meios podem ser classificados de acordo com a interação deles com o feixe de luz, são eles: transparente, translúcidos e opacos (Fig. 2.13) [73].

Meios transparentes: são os meios que permitem que a luz atravesse, descrevendo trajetórias regulares e bem definidas, ou seja, o observador vê o objeto com nitidez através do meio.

Meios translúcidos: são meios pelos quais os feixes de luz descrevem trajetórias irregulares com intensa difusão, a luz se espalha sobre o meio no qual está se propagando, ou seja, o observador vê o objeto através do meio, mas sem nitidez.

Meios opacos: nesse tipo de meio a luz não se propaga. A luz que incide sobre meios opacos é parcialmente absorvida e parcialmente refletida, ou seja, o observador não vê o objeto através do meio. A luz que é parcialmente absorvida é transformada em energia, como a energia térmica.

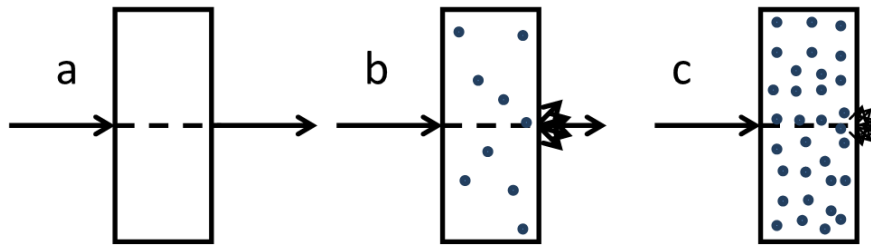


Figura 2.13: Propagação da luz através de um transparente (a), um translúcido (b) e um altamente dispersivo, quase opaco (c) material [73].

Como mencionado anteriormente, um material transparente perfeito é aquele em que a luz se propaga sem alterar a direção. Assim define-se a transmissão máxima teórica (T_{th}) (ausência de perdas de dispersão e absorção) é dada pela seguinte fórmula:

$$T_{th} = \frac{1-R}{1+R} \quad (1)$$

em que $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$

e R representa a reflexão da luz na entra e na saída do material e n o índice de refração.

A maioria dos materiais transparentes possuem centros de espalhamento, causando um desvio na direção de propagação da luz através do material, o que leva a uma perda significativa na transmissão máxima teórica. Nas cerâmicas policristalinas transparentes, esses centros espalhadores são: contorno de grão, poros residuais, fase secundária, dupla refração, inclusões e rugosidade da superfície [74].

Para cerâmicas policristalinas transparentes cúbicas (opticamente isotrópica), as fontes espalhadoras são apresentadas por contornos de grãos, fases secundárias e principalmente poros residuais. A eliminação de poros residuais (especialmente poros intra-grão) representam o maior desafio, e tem sido objeto de vários estudos onde mesmo uma pequena quantidade de porosidade residual afeta a transparência da cerâmica obtida [75-77].

Para as cerâmicas policristalinas transparentes não cúbicas (opticamente anisotrópica), o espalhamento é causado pela birrefringência muito intensa da luz no contorno de grão e espalhamento difuso em poros residuais e fases secundárias. O índice de refração do material torna-se altamente dependente das diferentes orientações dos cristais, onde uma mudança considerável na direção do feixe é obtida em cada contorno de grão entre dois cristais. Para materiais opticamente anisotrópicos (não cúbicos), a birrefringência existente torna a transparência mais dependente do tamanho do cristal, no intuito de minimizar as perdas de espalhamento birrefringente. Um tamanho de cristal muito pequeno [78] (muito menor do que o comprimento de onda da luz incidente como descrito pela teoria da dispersão de partículas de Rayleigh-Ganz) [79] é uma condição essencial para garantir a transparência na maioria dos casos.

Para o desenvolvimento de cerâmicas policristalinas transparentes, a estratégia convencional reside na eliminação de todas as fontes de dispersão de luz, incluindo poros residuais e fases secundárias nos contornos de grãos, birrefringência (para materiais não cúbicos) e tamanho de grão grande. Enquanto isso, para materiais opticamente anisotrópicos com pequenos valores de birrefringência, é obtida menor dispersão para grande tamanho de cristal (menos área de interface).

Cerâmicas policristalinas transparentes oferecem várias vantagens devido à sua relação custo-eficácia, flexibilidade de moldagem e produção em massa. Essas características gerais, quando acopladas com propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, fotônicas ou elétricas específicas, oferecem diferentes domínios de aplicação para cerâmicas policristalinas transparentes.

As cerâmicas transparentes possuem aplicações com lasers ^[80] (Nd:YAG, Yb:Y₂O₃, Yb:Sc₂O₃ e Yb:Lu₂O₃) ^[81-83], como lentes ópticas (Lu₃NbO₇ e ZrO₂) ^[84,85], armadura dentárias (MgAl₂O₄ e α -Al₂O₃ safira e rubi) ^[86-89], cintiladores (Lu₂O₃ e Y₂O₃) ^[90-92] e muitas outras aplicações.

2.8 Técnicas de sinterização de cerâmicas transparentes

Sinterização é o processo de transformação de um pó compacto em um sólido altamente denso sob alta temperatura. Tem sido amplamente utilizado por ceramistas para desenvolver cerâmicas policristalinas transparentes com a mínima porosidade residual possível. Podem ser utilizadas diversas abordagens sintéticas, seja por pressão quente, vácuo, faísca de plasma ou sinterização por microondas.

2.8.1 Sinterização por prensagem a quente (HP)

A sinterização de pressão à quente permite aplicação simultânea de calor e pressão para a fabricação de materiais duros e quebradiços ^[93,94]. A sinterização de pressão à quente foi empregada para a síntese de cerâmicas policristalinas transparente ^[95], tal como nanocerâmica de MgAl₂O₄ transparente spinel ^[96], nanocerâmica transparente de (YAG) ^[97], cerâmicas eletro-ópticas transparentes, tais como (Pb, La) (Zr, Ti) O₃ cerâmica transparentes de (PLZT) ^[98], cerâmicas transparentes de Yb:CaF₂ ^[99]. Uma atualização desta técnica, denominada sinterização com isopressão à quente (HIP), consiste em aumentar a densidade de cerâmica usando uma pressão aplicada de todas as direções, além de alta temperatura e pressão de gás isostático ^[24]. A sinterização HIP tem sido amplamente utilizada para a síntese de cerâmica transparente como alumina (Al₂O₃) ^[88,89]. Algumas cerâmicas policristalinas transparentes também foram sintetizadas por uma sinterização à pressão quente, seguida de prensagem isostática a quente, tal como o MgAl₂O₄ spinel ^[100,101].

2.8.2 Sinterização à vácuo

A sinterização a vácuo corresponde à sinterização de cerâmicas sob vácuo ^[24]. Este processo de sinterização é utilizado principalmente para a elaboração de cerâmicas transparente de Y₂O₃ ^[102,103], Sc₂O₃ ^[104,105] e YAG ^[106], que podem ser elaboradas por sinterização a vácuo, seguido de tratamento de recozimento térmico.

2.8.3 Sinterização por microondas

A técnica de sinterização de microondas é diferente das técnicas convencionais de sinterização. Converte as microondas absorvidas em calor dentro da amostra, resultando em maior eficiência energética, menor tamanho de grão e melhores propriedades mecânicas ^[107]. A sinterização por microondas foi utilizada para preparar várias cerâmicas policristalinas transparentes, como cerâmicas transparentes de oxinitrato de alumínio (ALON) ^[108] e cerâmicas transparentes de mullita ^[109].

2.8.4 Sinterização por spark plasma (SPS)

Sinterização por spark plasma (SPS) é uma técnica desenvolvida, relativamente nova, utilizada para a preparação de cerâmicas policristalinas transparentes totalmente densas ^[110-111-112]. Esta técnica combina simultaneamente uma pressão e uma corrente elétrica diretamente aplicada na amostra. A vantagem significativa da técnica SPS quando comparada com outras técnicas de sinterização reside no aquecimento do Joule dentro da amostra, permitindo obter uma cerâmica densa em curto tempo de processamento com consolidação completa de pó ^[113]. Esta técnica tem sido objeto de muitas revisões ^[114] importantes e cerâmica transparentes sintetizada por esta técnica tem sido amplamente relatada na literatura, YAG ^[115,116], ZrO₂ ^[117] e MgO ^[118].

2.8.5 Limitações das técnicas de sinterização

As técnicas de sinterização descritas acima, embora possuam muitas vantagens em comparação com rotas de monocristais, apresentam algumas limitações. Eles exigem condições de sinterização complexas e caras (alta pressão e temperatura), além das matérias-primas específicas à escala nanométrica, onde a distribuição de tamanho de partícula pode ter efeitos significativos na sinterização ^[119-121]. Poros residuais; uma grande fonte de espalhamento de luz; também são muito difíceis de evitar ^[122]. Um controle preciso das taxas de sinterização, a atmosfera de sinterização que pode ter um efeito enorme na densificação do material é um processo bastante desafiador ^[122-124]. Para a técnica SPS, uma grande desvantagem é dada pela contaminação e segregação de carbono (causada pelo uso de matrizes de grafite) que restringe as propriedades ópticas dos materiais ^[125]. Essas desvantagens das técnicas de sinterização restringiram o número de cerâmicas policristalinas transparentes produzidas.

Em nosso trabalho utilizamos uma técnica de sinterização não convencional (a sinterização a laser). Nesta técnica é possível atingir elevadas temperaturas, taxas de aquecimento e resfriamento. Com esta técnica conseguimos cerâmicas transparentes de CaAl_2O_4 sem a necessidade de uma atmosfera especial, o que é uma grande vantagem com relação as técnicas utilizadas para a produção de cerâmicas transparentes. Os resultados encontrados serão apresentados e discutido nas próximas seções

Capítulo 3 - Técnicas experimentais e Metodologia

3.1 - O método Pechini

Para a síntese dos pós de CaAl_2O_4 foi utilizado o método dos precursores poliméricos também conhecido como método Pechini. Em 1967 Maggio Pechini propôs esse método em sua patente, na qual ele demonstra a obtenção de titanatos e niobatos a partir da formação de uma cadeia polimérica na qual os cátions metálicos estão incorporados e distribuídos homogeneamente ^[126].

Este método é uma síntese química que consiste na formação de um ácido hidroxicarboxílico e o íon metálico (M), com a subsequente adição de um poliálcool, formando grupos ésteres devido à reação de esterificação entre o ácido hidroxicarboxílico e o poliálcool, e finalmente a polimerização é obtida aquecendo-se a solução ^[127, 128].

No presente trabalho o ácido hidroxicarboxílico utilizado foi o ácido cítrico (AC), em uma proporção molar AC:M de 3:1, e o poliálcool foi o etilenoglicol (EG) em uma proporção em massa de AC:EG de 3:2. O método Pechini foi escolhido devido a vários relatos na literatura na sua eficiência na produção de alguns aluminatos, bem como por proporcionar boa homogeneidade dos íons e alto controle de pureza ^[128 -130].

Os precursores empregados na síntese dos pós são listados na Tabela 3.1. Os reagentes foram pesados em uma balança analítica (Marte AY220) nas proporções estequiométricas $\text{Ca}_{(1-a-b)}\text{Al}_2\text{O}_4$: Eu_a , $(\text{RE}^{3+})_b$, $(\text{RE}^{3+} = \text{Ce, Dy, Gd, La, Nd, Y, e } a = b = 0,0001, 0,001, 0,01)$.

Tabela 3. 1: Relação dos precursores usados para a preparação dos pós de CaAl_2O_4 .

Nome	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Neon
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5	Dinâmica
Cloreto de Alumínio	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Fluka
Cloreto de Cálcio	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99	Sigma Aldrich
Óxido de Európio	Eu_2O_3	99,99	Sigma Aldrich
Nitrato de Neodímio	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Alfa Aesar
Nitrato de Gadolínio	$\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma Aldrich
Nitrato Amônio Cério (IV)	$\text{H}_8\text{CeN}_8\text{O}_{18}$	99,99	Sigma Aldrich
Óxido de Lantânio	La_2O_3	99,9	Sigma Aldrich
Óxido de Disprósio	Dy_2O_3	99,9	Fluka
Nitrato de Ítrio	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Vetec

Poliéster do cálcio: Inicialmente o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada (0,1 g/mL), em seguida adicionamos lentamente o reagente do íon metálico. Após a completa

dissolução acrescentamos os dopantes (alguns dopantes foram previamente dissolvidos em 20 mL de ácido clorídrico, devido à insolubilidade em água). Em seguida foi adicionado o etilenoglicol para a poliesterificação. Durante todo o processo a solução foi mantida sob agitação à temperatura ambiente.

Poliéster do alumínio: O ácido cítrico foi inicialmente dissolvido em H₂O destilada (0.1g/mL) em seguida adicionamos o cloreto de alumínio. Após a completa dissolução acrescentamos o etilenoglicol. Durante todo o processo a solução foi mantida sob agitação à temperatura ambiente. Após a preparação dos poliésteres, as soluções foram misturadas e manteve-se a agitação à temperatura de 100°C para evaporação do excesso de água e polimerização. Foi obtido um gel homogêneo, estável e transparente que foi disposto em uma travessa de vidro e pré-calcinado a 600°C/5h para promover a quebra da cadeia polimérica e a eliminação da maior parte da matéria orgânica. Obteve-se um pó fino de coloração acinzentada. Todo o processo de síntese encontra-se ilustrado na Figura 3.1.

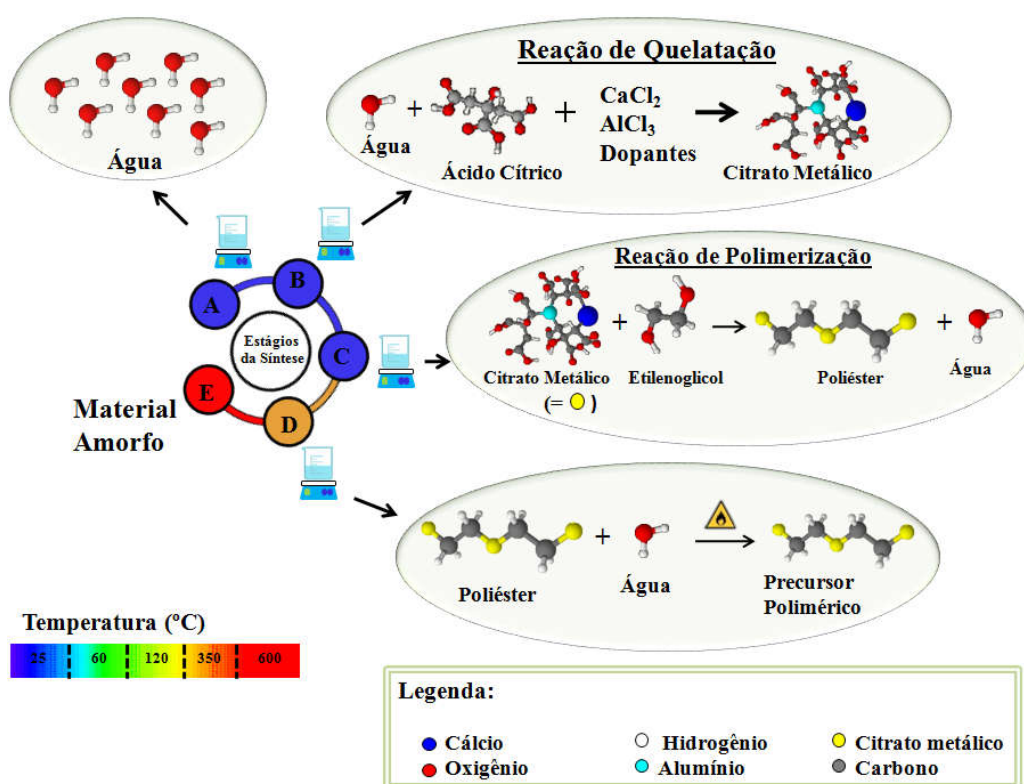


Figura 3.1: Esquema ilustrativo do processo de síntese do CaAl_2O_4 pelo método dos precursores poliméricos.

3.2 – Análise Térmica

A análise térmica está relacionada a um conjunto de técnicas que permite medir mudanças de propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. As técnicas de análise térmica empregadas neste trabalho foram a Análise Térmica Diferencial e a Termogravimetria.

A Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis* – DTA) é uma técnica que monitora a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), enquanto ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura, aquecimento e/ou resfriamento. Mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas por reações físico-químicas durante o processo térmico, em que o material pode liberar (reação exotérmica) ou absorver (reação endotérmica) energia. As reações exotérmicas e endotérmicas correspondem a vales e picos nas curvas de DTA ^[131]. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos ^[132].

A Termogravimetria (*Thermogravimetry* – TG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura, sob atmosfera controlada ^[132].

Os ensaios de DTA e TG foram realizados simultaneamente em um sistema SDT 1960 da *TA Instruments*. Para a realização das medidas a resina polimérica do CaAl_2O_4 foi seca a 100°C/24h. As medidas foram feitas sob atmosfera de ar sintético ($\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/4$), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 1200°C e utilizando a platina como material de referência. Estas análises tiveram como objetivo identificar os eventos térmicos que ocorriam na amostra e a temperatura de cristalização.

3.3 - Sinterização a Laser

Sinterização é o processo pelo qual um compacto de um pó é convertido em um corpo coeso através de um processo termicamente ativado.

Para a sinterização, os pós calcinados a 600°C por 5h foram misturados em almofariz de ágata a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico 0,1 g/mL) e conformado, por prensagem uniaxial a 90 (Kgf/cm²), em corpos cerâmicos cilíndricos de aproximadamente 1 mm de espessura por 4 mm de diâmetro e massa entre (20 -20,5 mg).

No processo de sinterização a laser, um laser de CO₂, em modo contínuo, é empregado como principal fonte de aquecimento para a sinterização de corpos cerâmicos. O procedimento adotado neste trabalho foi manter o laser de CO₂ (GEM – 1001 – Coherent), em modo contínuo, fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência (potência do laser/largura a meia altura do perfil gaussiano do feixe laser) incidente sobre a amostra. Após a irradiação da primeira face, todo o processo foi repetido para a outra face da amostra. As amostras sinterizadas foram polidas em um esmeril até a espessura de 0,5 mm e sinterizadas novamente, duas vezes cada lado, na mesma condição da primeira sinterização.

Na Figura 3.2 é apresentado o arranjo experimental utilizado no processo de sinterização a laser, esquematizando a trajetória do feixe de luz laser, que sai da fonte, é refletido por uma serie de espelhos que possuem uma cobertura de ouro, que é um bom refletor para o comprimento de onda do laser de CO₂; é expandido por uma lente menisco de ZnSe e, por fim chega ao corpo cerâmico. No sistema montado, a amostra foi posicionada após o ponto focal da lente, de modo que fosse possível controlar o diâmetro do feixe laser antes de atingir a amostra. O porta amostra (base) sobre o qual era colocada a amostra foi feito do mesmo material e com um rebaixo na região central para o seu acondicionamento. A idealização e inserção desta base foi realizada durante o trabalho de outro membro do grupo de pesquisa ^[133] e auxiliou consideravelmente na solução de um problema comum na sinterização a laser que era a heterogeneidade entre o centro e aborda do corpo cerâmico sinterizado.

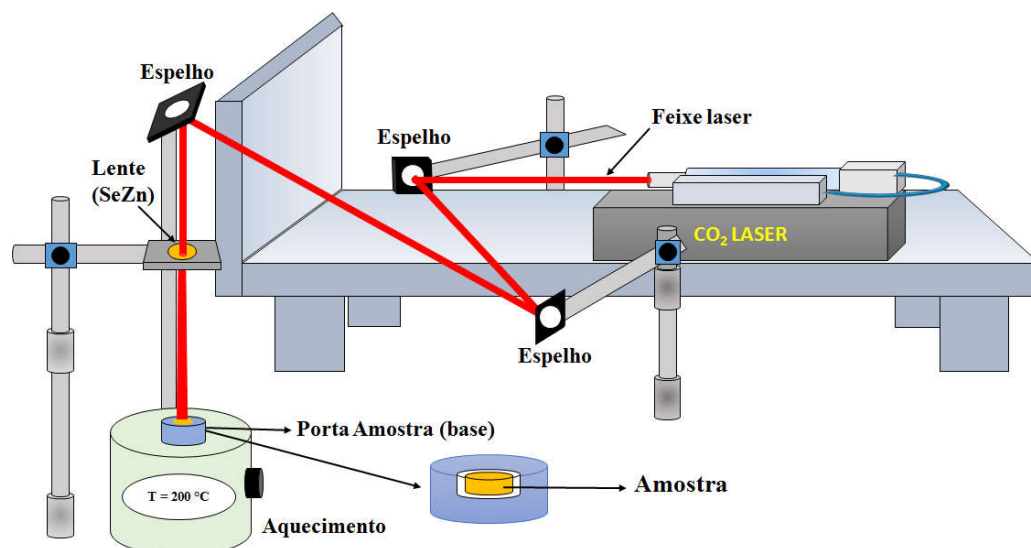


Figura 3.2: Esquema do aparato experimental utilizado para a sinterização a laser.

Para realizarmos o processo de sinterização a laser foi necessário definirmos uma rampa de aumento de potência do laser, que varia a depender da concentração e do co-dopante. Na Figura 3.3 é ilustrada uma das rampas utilizadas no presente trabalho para a sinterização das cerâmicas.

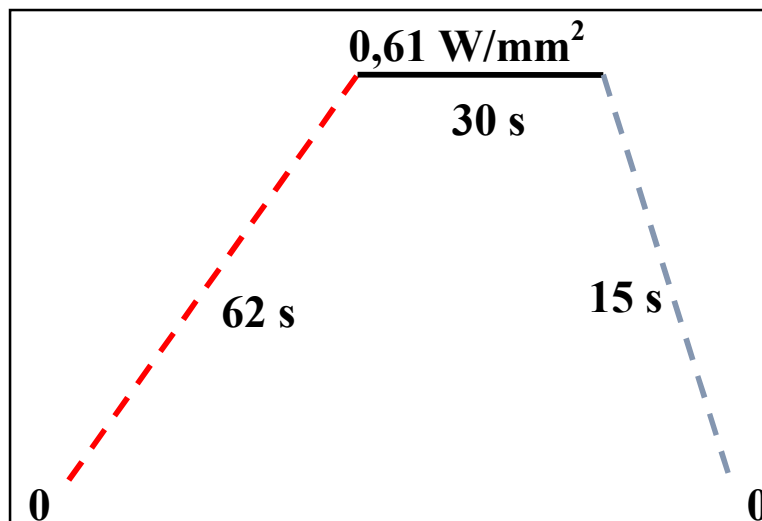


Figura 3.3: Rampa utilizada durante o processo de sinterização a laser de uma das amostras.

A determinação do perfil de um feixe de luz laser pode ser realizada pelo método da lâmina. Este método consiste na quantificação da potência total do feixe laser, medida por um fotodetector em função da posição de uma lâmina que se desloca perpendicularmente à direção de propagação do feixe, obstruindo este ^[134]. A determinação do diâmetro do feixe expandido foi realizada por meio de sua incidência sobre um medidor de potência (Coherent – modelo *Field Master GS*) e a utilização de um carrinho micrométrico. O medidor de potência foi colocado a uma distância de 21,5 cm da lente (distância utilizada para a sinterização de todas as cerâmicas deste trabalho) e a potência foi fixada em 45 W. A abertura do detector foi variando a medida que o carrinho se deslocava, obtendo assim a curva de perfil do feixe de luz laser, que é uma gaussiana. Na Figura 3.4 ilustramos o perfil de distribuição dos valores experimentais, a curva ajustada foi uma gaussiana, que nos permite obter a cintura do feixe. O diâmetro do feixe utilizado em nossos experimentos foi $(9,6 \pm 0,5)$ mm.

Os materiais com as respectivas concentrações de dopantes produzidos e nomenclatura adotada estão listados na Tabela 3.2, juntamente com suas condições de sinterização.

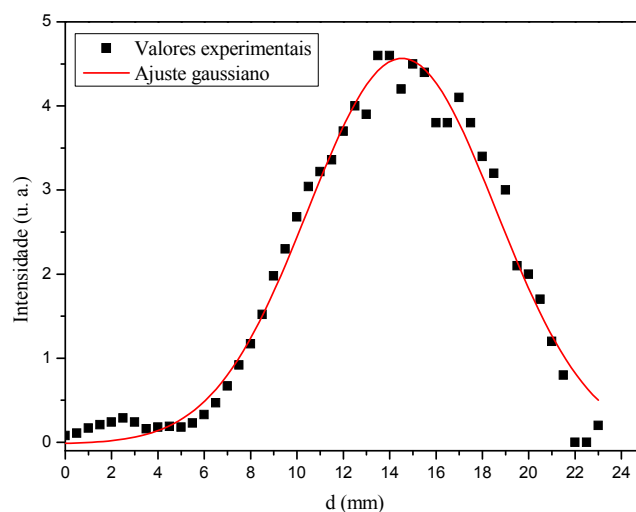


Figura 3.4: Perfil do feixe ajustado por uma função gaussiana.

Tabela 3. 2: Nomenclatura das amostras e condições de sinterização a laser. As amostras foram sinterizadas com densidade de potência de $0,61 \text{ W/mm}^2$ e distância lente – amostra de 21,5 cm.

Composição	Nomenclatura	Tempo de patamar (s)
$\text{Ca}_{0,9999}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,0001}$	CAE_001	15
$\text{Ca}_{0,999}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,001}$	CAE_01	30
$\text{Ca}_{0,99}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,01}$	CAE_1	50
$\text{Ca}_{0,9998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,0001}\text{Ce}_{0,0001}$	CAEC_001	15
$\text{Ca}_{0,998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,001}\text{Ce}_{0,001}$	CAEC_01	15
$\text{Ca}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,01}\text{Ce}_{0,01}$	CAEC_1	90
$\text{Ca}_{0,9998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,0001}\text{Dy}_{0,0001}$	CAED_001	50
$\text{Ca}_{0,998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,001}\text{Dy}_{0,001}$	CAED_01	50
$\text{Ca}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,01}\text{Dy}_{0,01}$	CAED_1	90
$\text{Ca}_{0,9998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,0001}\text{Gd}_{0,0001}$	CAEG_001	50
$\text{Ca}_{0,998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,001}\text{Gd}_{0,001}$	CAEG_01	50
$\text{Ca}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}$	CAEG_1	30
$\text{Ca}_{0,9998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,0001}\text{La}_{0,0001}$	CAEL_001	30
$\text{Ca}_{0,998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,001}\text{La}_{0,001}$	CAEL_01	30
$\text{Ca}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,01}\text{La}_{0,01}$	CAEL_1	30
$\text{Ca}_{0,9998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,0001}\text{Nd}_{0,0001}$	CAEN_001	30
$\text{Ca}_{0,998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,001}\text{Nd}_{0,001}$	CAEN_01	30
$\text{Ca}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,01}\text{Nd}_{0,01}$	CAEN_1	50
$\text{Ca}_{0,9998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,0001}\text{Y}_{0,0001}$	CAEY_001	5
$\text{Ca}_{0,998}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,001}\text{Y}_{0,001}$	CAEY_01	10
$\text{Ca}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4\text{Eu}_{0,01}\text{Y}_{0,01}$	CAEY_1	90

3.4 - Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica importante para a caracterização estrutural, pois nos permite uma análise qualitativa e quantitativa das fases cristalinas presentes em um material. Esta técnica baseia-se no fato de que o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem de grandeza do espaçamento periódico entre os planos cristalinos do material, de modo que os raios X podem ser difratados por estes planos.

Os raios X foram descobertos em 1895 por Röntgen na Universidade de Wurzburg na Alemanha, realizando experimentos com raios catódicos, descobriu a radiação e a chamou de raios X, por não conhecer sua natureza. Devido a descoberta, recebeu o prêmio Nobel de Física em 1901. Em 1912, Max Von Laue, realizou experimentos para determinar a natureza dos raios X, partículas ou ondas. Ele concluiu que esses raios possuíam natureza ondulatória, pois em seus experimentos ele observou que os raios X sofriam difração ao interagir com um cristal de sulfato de cobre. Devido a esse trabalho ganhou o prêmio Nobel de Física em 1914 [135].

Logo em seguida, em 1913, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg iniciaram uma serie de experimentos usando raios X para determinar a estrutura de vários cristais [135]. De acordo com Bragg, as ondas de raios X espalhadas pelas amostras podiam sofrer interferência entre si. Quando as ondas espalhadas geram interferência construtiva, é observado um pico no padrão de difração que pode ser determinado pela equação conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

em que $n = 1, 2, 3, \dots$, λ é o comprimento de onda do raios X em Angstrom (Å), d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência ou do feixe incidente [136].

A Figura 3.5 apresenta que para haver interferência construtiva a diferença de caminho entre os feixes espalhados pelos planos cristalinos deve ser da mesma ordem de grandeza da radiação incidente.

No presente trabalho, as medidas foram realizadas utilizando o método do pó, nas cerâmicas moídas após o processo de sinterização e nos pós calcinados a diferentes temperaturas. As amostras foram previamente moídas (cerâmicas) e homogeneizadas (pó calcinado) em almofariz de ágata e peneiradas (abertura de 150 μm) sobre um porta amostra de acrílico untado com graxa de silicone. Para as análises foi utilizado um difratômetro *Bruker D8 Advance* em modo de varredura *step scan*, à temperatura ambiente, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54056$ Å), no intervalo angular 2θ de 15° a 60° e com passo de 2°/min e

fenda de 6 mm. A análise qualitativa da fase estudada foi feita utilizando o banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

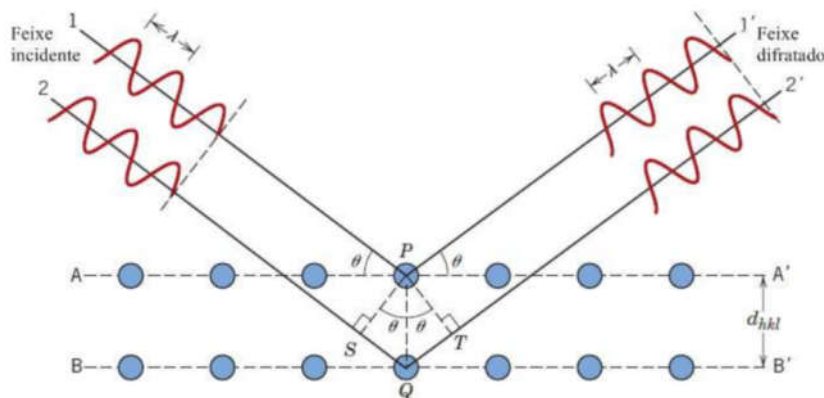


Figura 3.5: Representação esquemática da difração de raios X.

3.5 – Espectroscopia Raman

Várias técnicas permitem obter informações sobre estrutura molecular, níveis de energia e ligações química, como por exemplo: ressonância magnética nuclear, difração de elétrons, nêutrons e raios X, espectroscopia Raman e no infravermelho, etc. Iremos nos restringir a espectroscopia Raman ^[137].

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Os espectros fornecem as transições (diferença de energia entre os níveis) e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos ^[137].

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal (1923) e descoberto experimentalmente por Raman (1928). O efeito logo despertou interesse entre os físicos, que procuraram explicar seu mecanismo. Em 1934, Placzek publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman. Os trabalhos experimentais nessa época se limitavam à obtenção e comparação de espectros e, em alguns casos, à atribuição das frequências aos modos vibracionais. Na década de 1940 os químicos já usavam a espectroscopia Raman para ter informações sobre a simetria molecular e as ligações químicas ^[137].

No espalhamento Raman uma radiação monocromática no visível (na maioria dos casos), ultravioleta ou no infravermelho próximo interage com a molécula e é espalhada com frequências ligeiramente modificadas. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre os dois estados vibracionais ^[137].

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um Micro Raman HR800 da Horiba, excitando a mostra com um laser em 633nm e coletamos os dados na faixa de 10 a 1200 cm^{-1} .

3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que investiga as características microestruturais dos materiais. Nesta técnica a área da amostra a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma serie de radiações é emitida, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característico, etc., que quando captados corretamente irão fornecer informações características sobre a mostra (topografia da superfície, composição química, informações cristalográficas, etc.) ^[138, 139].

Os sinais de maior interesse para a formação das imagens são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são elétrons que resultam da ionização dos átomos da amostra pelo feixe de elétrons primário, esses elétrons escapam da superfície da amostra, fornecendo uma imagem da topografia do material em análise com boa resolução. Os elétrons retroespalhados são elétrons que sofreram muitos espalhamentos e escaparam da amostra, possibilitando obter uma imagem com variação da composição da amostra, já que elementos com maior número atômico possuem maior número de cargas, e como resultado, mais elétrons são retroespalhados ^[140].

A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi feita sem qualquer tratamento térmico, químico, ou polimento, por meio de um microscópio eletrônico de varredura Hitachi S3400-N do laboratório de microscopia eletrônica da Universidade de Clemson (EUA) Para a aquisição das imagens, as amostras foram limpas em ultrassom de banho da *Cristófoli* com frequência de 42 KHz por 5 mim.

3.7 – Fotoluminescência

A luminescência se refere a emissão de luz por um material por meio de qualquer processo com exceção da radiação de corpo negro. O termo fotoluminescência (PL) restringe esta definição para qualquer emissão de luz que resulta de um estímulo óptico. A detecção e análise desta emissão é amplamente utilizada como uma ferramenta analítica devido, principalmente, à sua sensibilidade e simplicidade. A sensibilidade é um dos pontos fortes da técnica PL, permitindo que baixas concentrações de material sejam analisadas. Entretanto,

através dessa técnica é difícil de fazer uma análise quantitativa, e portanto, ela é aplicada principalmente para um estudo qualitativo ^[136].

Na fotoluminescência, um material ganha energia através da absorção de luz em algum comprimento de onda promovendo um elétron de um nível energético mais baixo para um nível de energia mais alto. Isto pode ser descrito como uma transição do estado fundamental para o estado excitado de um átomo ou molécula, ou a partir da banda de valência para a banda de condução de um cristal semiconductor. O sistema, então, sofre uma relaxação não radiativa e o elétron excitado move-se para um nível mais estável, tal como a parte inferior da banda de condução ou o estado vibracional molecular menor. Em seguida, o elétron retorna para o estado fundamental emitindo luz – fotoluminescência ^[136].

As medidas foram obtidas utilizando um espectrofluorímetro Jasco modelo 8600 com uma lâmpada de Xenônio de 150 W, com monocromadores de excitação e emissão, fenda de excitação de 2,5 nm e de emissão de 2 nm.

Para realização das medidas, as amostras foram fixadas no porta amostra com fita de carbono dupla face. Os espectros de emissão e excitação foram medidos à temperatura ambiente e no intervalo de comprimento de onda de 400 a 700 nm e de 200 a 420 nm, respectivamente.

Realizamos no mesmo equipamento fotoluminescência a baixa temperatura. Os espectros de emissão e excitação foram medidos à temperatura de aproximadamente 77K (nitrogênio líquido), em que as amostras foram imersas no nitrogênio e no intervalo de comprimento de onda de 400 a 800 nm e de 200 a 420 nm, respectivamente.

3.8 – Tempo de vida

Todo estado excitado, uma vez populado, tende a relaxar ao estado fundamental através de decaimentos radiativos (emissão de fótons) e não radiativos (como por exemplo, transferência de energia). Os decaimentos radiativos obedecem, em princípio, a um comportamento cinético de primeira ordem, já que a intensidade de decaimento só depende da população inicial do estado. O decaimento primário é caracterizado por um tempo de decaimento (τ) dado pela equação ^[141]:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

em que $I(t)$ é a intensidade da luz emitida pelo material após cessar a excitação e I_0 é a intensidade num tempo $t = 0$.

O tempo de decaimento τ é uma medida da probabilidade de uma transição radiativa do estado excitado para o estado fundamental do ativador. Através deste tipo de análise será possível determinar o tempo de vida da emissão para todas as amostras de CaAl_2O_4 .

Para a determinação do tempo de vida utilizamos um espectrofluorímetro *Fluorolog 3 da Horiba* no Centro de Ciência e Tecnologia de Engenharia de Materiais Ópticas da Universidade de Clemson (COMSET) na Carolina do Sul (EUA) para monitorarmos o tempo de luminescência total. Este equipamento utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W, com monocromadores de excitação e emissão com grade dupla, com fendas de excitação e emissão ajustadas para 1mm. Para a realização das medidas, as amostras foram excitadas no comprimento de onda de excitação no qual as amostras apresentam maior emissão luminescente.

3.9 – Transmitância

A transparência de um material representa a capacidade desse material permitir a transmissão de luz através dele. Em um material transparente a luz que o atravessa continua se propagando ao longo da mesma direção do feixe de incidente. Entretanto, estes materiais são raros na natureza e muitos deles apresentam centros espalhadores de luz. Quando a concentração de centros espalhadores é suficientemente grande, o material permite a transmissão de luz, mas este feixe de luz não se propaga na mesma direção do feixe incidente, ou seja, a luz é espalhada. Neste caso o material é dito translúcido. Se o material possui uma grande quantidade de centro espalhadores ele espalha bastante luz, sendo chamada de opaco [142].

Em cerâmicas, as principais fontes de espalhamento são dadas pela presença de poros, segunda fase, contornos de grãos em materiais não cúbicos e interfaces ásperas. Dentre estes espalhadores o mais difícil de ser eliminado são os poros e por isso são os principais causadores do espalhamento de luz por esses materiais [143].

Medidas de transmitância foram realizadas nas cerâmicas sinterizadas a laser com o objetivo de avaliar o grau de transparência. As medidas de transmitância foram realizadas usando uma lâmpada de halogênio, duas esferas integradoras e um espectrômetro acoplado à esfera e ao computador para a aquisição dos dados. Todas as amostras medidas tinham espessura de aproximadamente 0,35 mm e foram polidas com esmeril e em seguida num disco diamantado. Na Figura 3.6 ilustra o aparato experimental utilizado para realização das medidas de transmissão óptica.

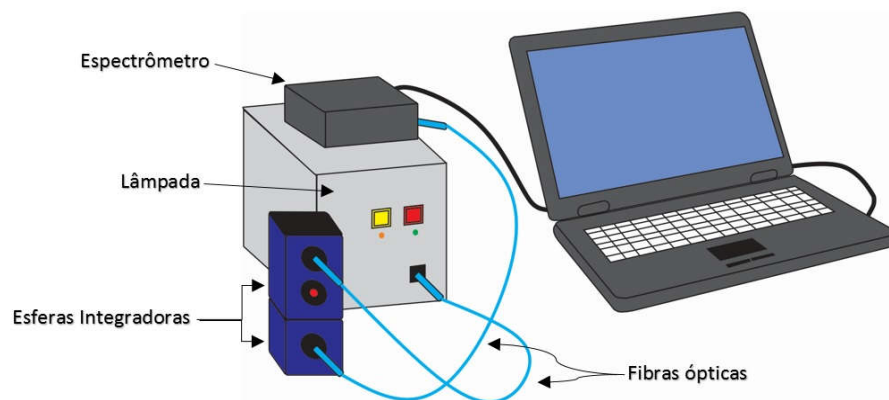


Figura 3.6: Esquema do aparato experimental utilizado para a medida de transmitância óptica.

3.10 – Absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica analítica usada extensivamente para a caracterização de materiais sejam sólido ou líquido, amorfo ou cristalino, *bulk* ou nano. Esta técnica se baseia no fato de que raios X são absorvidos pelas camadas mais interna dos átomos constituintes de uma amostra fazendo com que os elétrons dessas camadas ocupem orbitais mais externos ou sejam ejetados para o contínuo ^[144].

Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra a intensidade de raios X transmitido por ela é dado pela relação:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

(3)

em que I_0 é a intensidade de raios X incidente, μ é o coeficiente de absorção que representa a probabilidade de um fóton de raio X ser absorvido e x é a espessura da amostra. A espectroscopia de absorção de raios X consiste basicamente em medir o coeficiente de absorção (μ) em função da energia do raio X incidente. A probabilidade de absorção aumenta nitidamente quando a energia do raio incidente é igual a energia de ligação do elétron da camada mais interna de um átomo. Neste caso, é observado um salto no coeficiente de absorção que é chamado de borda de absorção, como mostrado na Figura 3.7 ^[145]. Acima da borda de absorção a diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação é convertida em energia cinética a medida que a energia do fóton aumenta ^[144]

Uma vez que cada átomo possui elétrons do nível de caroço com energia de ligação bem definida, pode-se selecionar o elemento que se deseja investigar selecionando a energia do raio X para uma borda de absorção apropriada ^[146]

O espectro de XAFS é tipicamente dividido em duas regiões: espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda (XANES, do inglês X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) e espectroscopia de absorção de raios X estendida de estrutura fina (EXAFS, do inglês Extended X-ray Absorption Fine Structure). Embora ambos apresentem a mesma origem física, a distinção é conveniente para a interpretação. O espectro de XANES é sensível ao estado de oxidação e à coordenação química. Enquanto que o espectro de EXAFS é utilizado para determinar distâncias, número de coordenação e o ambiente químico na vizinhança do íon absorvedor. Devido a importância do estudo do estado de oxidação do íon de európio no presente trabalho, o espectro de XANES foi escolhido como foco principal. Isso se deve ao fato de mudanças no estado de oxidação do íon gerarem um deslocamento da borda de absorção, que é observada a partir desse espectro. Dessa forma pôde-se identificar quais estados de oxidação do íon de Eu estão presentes na matriz. Como o sinal é proporcional à concentração do elemento e sensível ao estado de oxidação, é possível fazer uma estimativa da razão entre os dois estados de oxidação. Na Figura 3.7 tem-se um espectro de XAFS no qual estão destacadas as regiões de XANES e EXAFS ^[146].

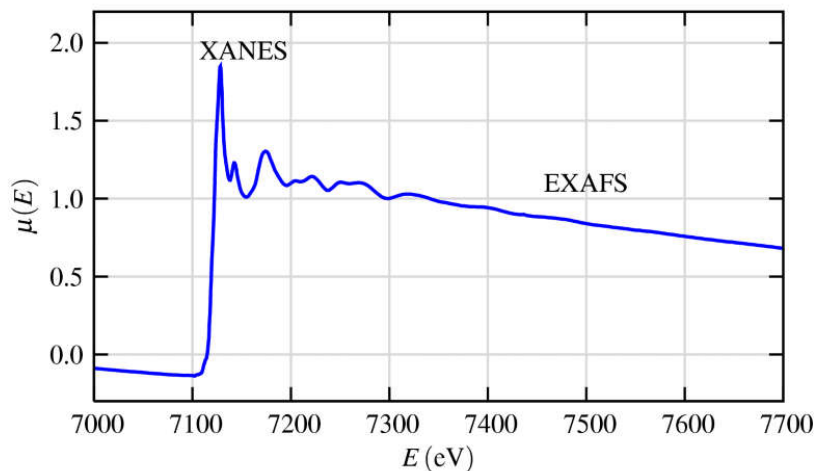


Figura 3.7: Espectro de absorção de raios X mostrando as regiões de XANES e EXAFS [145].

As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) (localizado em Campinas-SP) na linha XAFS2 proposta XAFS01 - 15871 e 18854. O estudo por absorção de raios X foi feito utilizando as cerâmicas e as medidas foram realizadas no modo fluorescência.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1 Síntese dos pós

Os detalhes do processo de síntese foram descritos na seção 3.1, na qual é relatada a síntese dos pós de $\text{Ca}_{(1-a-b)}\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}_a, (\text{RE}^{3+})_b$ realizada pelo método dos precursores poliméricos. Os materiais foram preparados na proporção estequiométrica para a obtenção de 21 (vinte e uma) composições diferentes variando as concentrações do dopante e do co-dopante e o íon co-dopante, conforme listado na Tabela 3.2 (seção 3.3). Para determinar a temperatura de calcinação e os eventos térmicos envolvidos durante o processo de síntese, foram realizadas medidas de DTA/TG da solução precursora do CAED_01 após secagem a 100°C/24h (Figura 4.1).

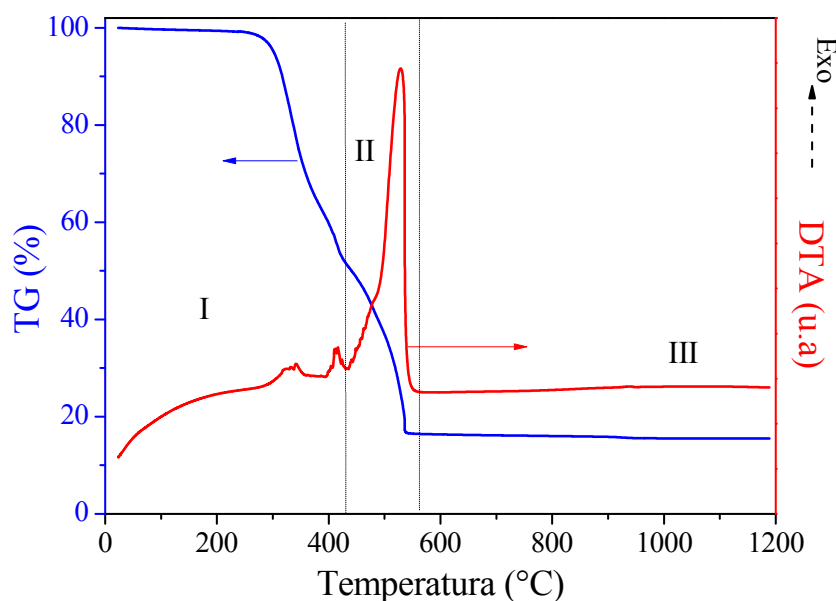


Figura 4.1: Curvas de DTA e TG da resina precursora do CAED_01 após secagem a 100°C/24h.

No primeiro estágio de decomposição da solução, da temperatura ambiente até aproximadamente 420 °C, ocorre uma perda de massa em torno de 49% que depende basicamente dos precursores de partida, e está relacionado principalmente a reações de condensação e desidratação do polímero (endotérmicos, não observados aqui), e com reações de combustão e eliminação de compostos orgânicos (exotérmicos) todos eles acompanhados por uma perda considerável de massa. No segundo estágio há uma perda de massa de 35%, acompanhada por um intenso pico exotérmico, característico do processo Pechini, que ocorre principalmente devido à decomposição das cadeias orgânicas e reações de combustão e cristalização [14, 19, 147].

Com o objetivo de analisar em maiores detalhes a região III da curva de DTA/TG da Figura 4.1, foi realizada uma pré-calcinação a 600°C/5h para a remoção da maior parte da matéria orgânica e assim melhorar a resolução dos eventos que ocorrem acima desta temperatura. Em seguida, foi realizada uma nova análise de DTA/TG até 1200°C (Figura 4.2) usando as mesmas condições da análise anterior.

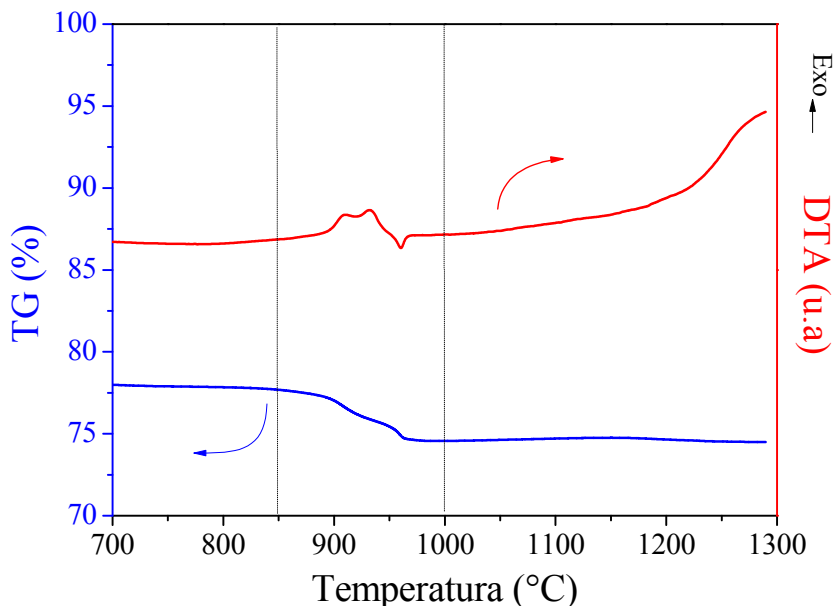
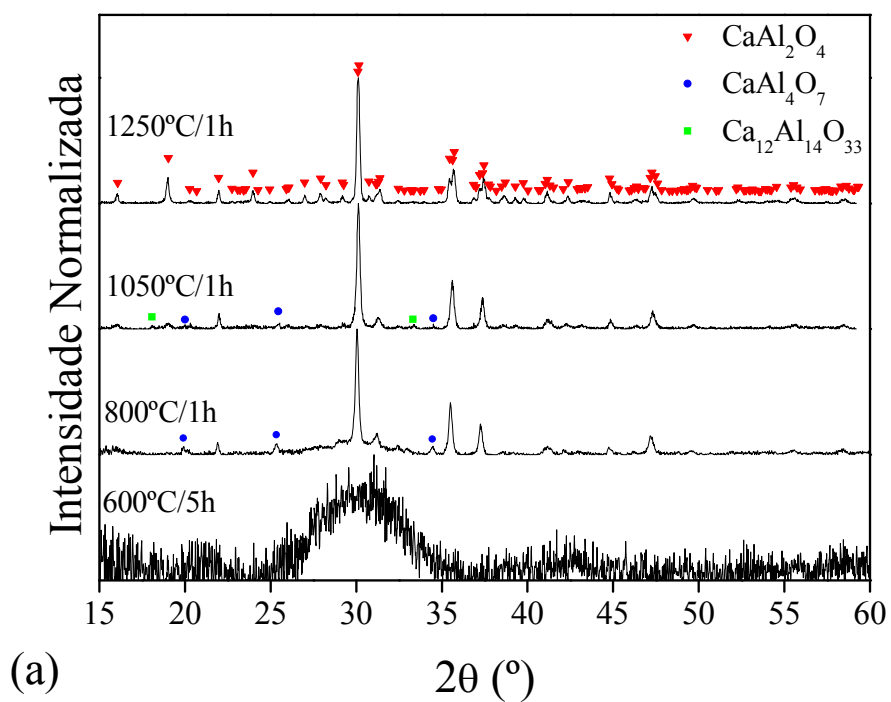


Figura 4.2: Curvas de análise térmica (DTA/TG) do pó de CAED_01 pré-calcinado a 600 °C/5h.

É possível observar a presença de dois picos exotérmicos e um endotérmico em torno de 950 °C, este último está relacionada a transição de fase do CaAl_2O_4 [52]. Para investigar os dois picos exotérmicos, foram realizadas medidas de difração de raios X dos pós do CAED_01 calcinados em diferentes temperaturas (600, 800, 1050 e 1250 °C) e em atmosfera aberta (Figura 4.3).

De acordo com Aitasalo et al. (2004) [47], duas estruturas podem ser estabilizadas durante o processo de produção do CaAl_2O_4 , a estrutura hexagonal e a monoclinica. A partir da Figura 4.3a pode-se observar que a cristalização ocorre entre 600°C e 800°C, corroborando com os resultados presentes na literatura e também estando entre as menores temperaturas de obtenção da fase cristalina. [47, 52, 59, 148, 149]. Porém, para os pós calcinados a 800°C e a 1050°C além da fase majoritária CaAl_2O_4 observa-se a presença das fases CaAl_4O_7 e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, cuja cristalização deve estar associada aos eventos térmicos observados em torno de 900 °C na curva de DTA (Fig. 4.2). À medida que a temperatura de calcinação foi elevada para 1250

°C ocorreu o desaparecimento destas fases, fato este também constatado por Aitasalo et al.^[52] Observando agora o pico referente aos planos cristalinos (300) ($2\theta \sim 35,5^\circ$) (Figura 4.3b), pode ser visto um desdobramento com o aumento da temperatura de calcinação de 1050 °C para 1250 °C. De acordo com Janáčová et al., este desdobramento refere-se à transição da fase metaestável hexagonal para a monoclinica, que é a fase que apresenta melhor resposta luminescente.



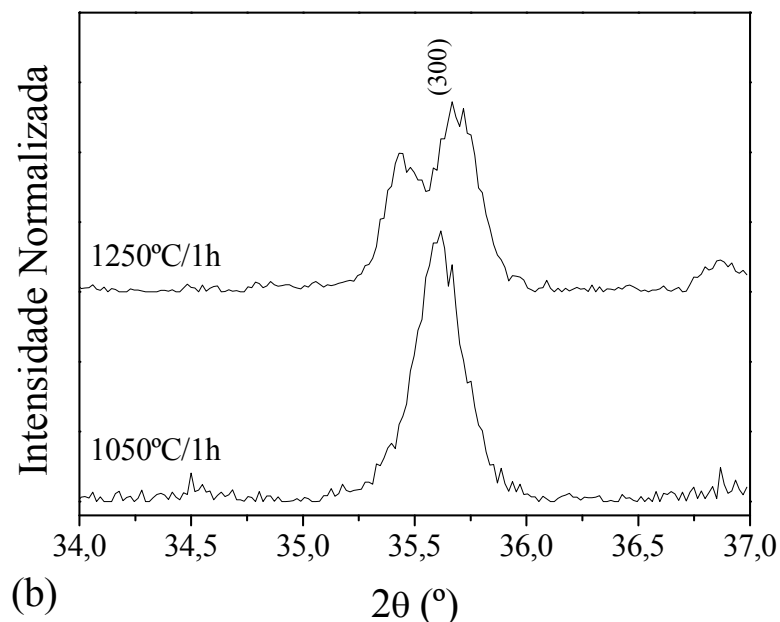


Figura 4.3: Difratogramas do CAED_01 em diferentes temperaturas (a), CAED_01, mostrando o desdobramento do plano cristalino (300) (b).

Para a sequência do trabalho foi adotada a temperatura de calcinação de 900 °C que, apesar de ser inferior à temperatura de obtenção da fase monoclinica, é suficiente para eliminação dos componentes orgânicos e, como veremos na próxima seção, após a sinterização a fase monoclinica será estabilizada. Considerando os resultados já obtidos, é possível afirmar que o método dos precursores poliméricos é eficiente para a produção dos materiais de estudo.

4.2 Sinterização a laser e caracterização (micro)estrutural

De acordo com a literatura do aluminato de estrôncio mencionados na seção 2.6, definimos uma condição inicial de sinterização para o CAED_01. Na Figura 4.4 são apresentadas as imagens de MEV da cerâmica do CAED_01 sinterizada a laser. Na região central da amostra (Fig. 4.4a) pode ser visto uma distribuição de tamanho de grãos aparentemente bimodal, com alguns grãos menores que 50 μm e outros maiores de 200 μm. Afastando radialmente do centro da cerâmica, pode ser visto claramente o efeito do gradiente de temperatura (Fig. 4.4b) resultante do perfil gaussiano do feixe laser incidente. Essa variação de temperatura pode ser confirmada pela presença de uma região de interface com uma nítida diferença na microestrutura.

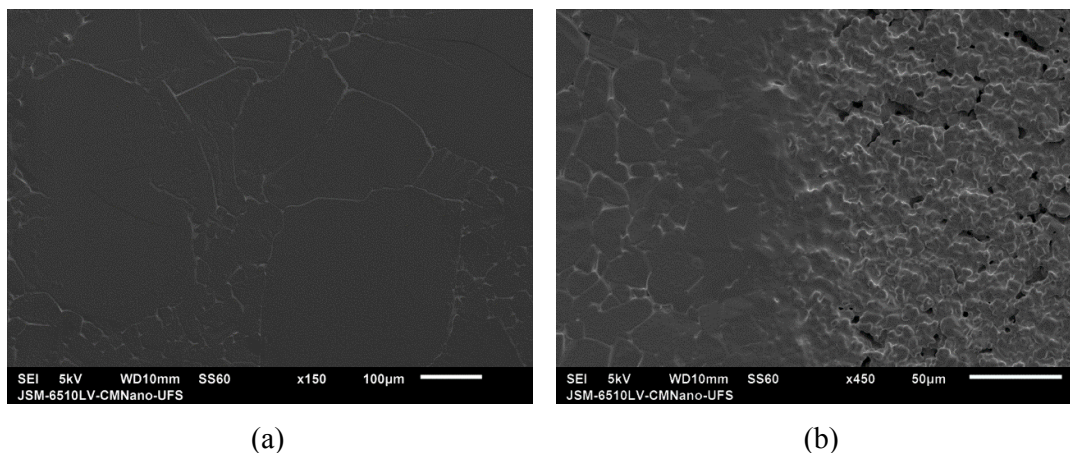


Figura 4. 4: Imagens de MEV da superfície das cerâmicas de CAED nas regiões de centro (a), próximo à borda (b).

O problema de heterogeneidade entre o centro e a borda do corpo cerâmico é recorrente no processamento a laser ^[19]. Com a intenção de solucionar este problema, um esforço conjunto do grupo de pesquisa encontrou como melhor alternativa a confecção de uma base para a sinterização. A base (Fig. 4.5) é constituída do mesmo material da amostra a ser sinterizada, com um rebaixo no centro, suficiente para acomodar a amostra. A inserção da base no processo de sinterização possibilitou uma grande redução do gradiente de temperatura entre o centro e a borda da amostra, diminuindo assim a perda de calor para o ambiente e melhorando a homogeneidade dos corpos cerâmicos.

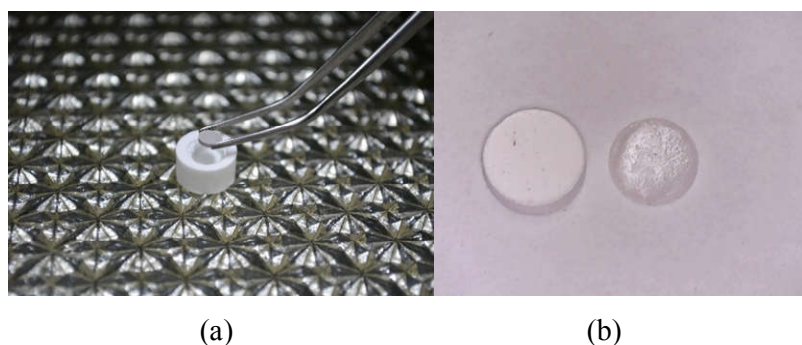


Figura 4.5: Fotos da (a) base utilizada para a sinterização e (b) da cerâmica a verde (esquerda) e da cerâmica sinterizada (direita).

Na Figura 4.6 são apresentadas imagens de MEV do centro (Fig. 4.6a) e da borda (Fig. 4.6b) para o CAED_01. É possível observar diferentes tamanhos de grãos, porém neste caso os grãos estão mais bem definidos em comparação com as amostras apresentadas na Figura 4.4 e não há grande diferença de tamanho de grãos entre o centro e a borda, obtendo assim,

cerâmicas com boa homogeneidade. Todas as outras amostras apresentaram uma boa homogeneidade entre centro e borda, porém os resultados foram omitidos aqui.

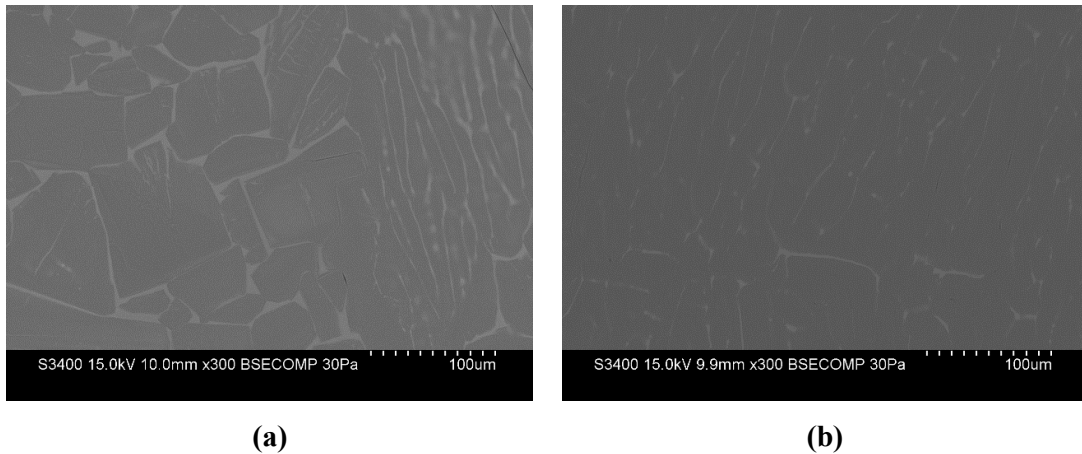
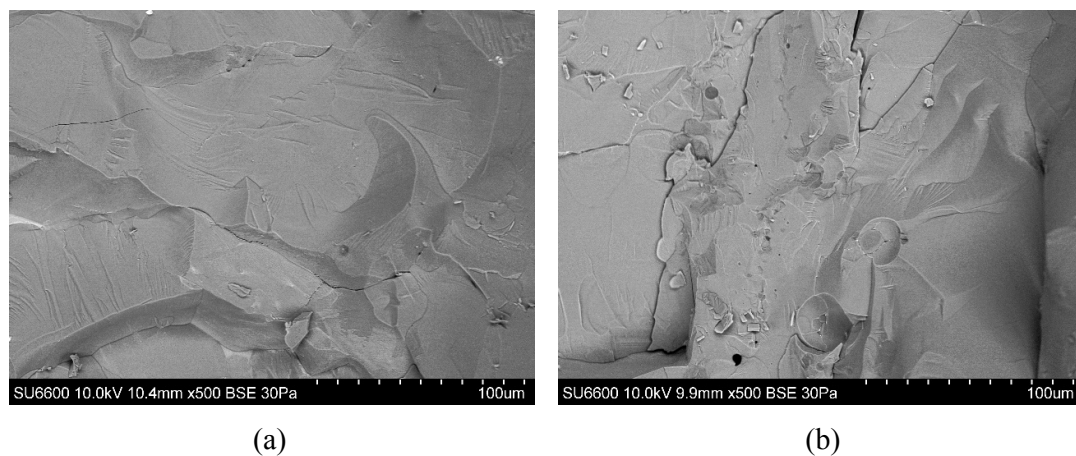


Figura 4.6: Imagens de MEV da superfície da cerâmica de CAED_01 com a nova condição de sinterização, nas regiões de centro (a) e próximo à borda (b).

Para a sinterização a laser, os pós foram calcinados a 900 °C por 2h para a retirada da matéria orgânica, foram misturados, em almofariz de ágata, a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico 0,1 g/mL) e conformados, por prensagem uniaxial a 90 Kgf/cm². Após a prensagem foi realizado o processo de sinterização a laser conforme descrito na seção 3.3. As condições de sinterização estão descritas na Tabela 3.2 da seção 3.3. Na Figura 4.8 são apresentadas imagens da superfície fraturada (seção transversal) das amostras de concentração de 0,01 mol% de Eu e Dy com 0,5 mm de espessura. As demais amostras, não mostradas aqui, apresentam comportamento semelhante.



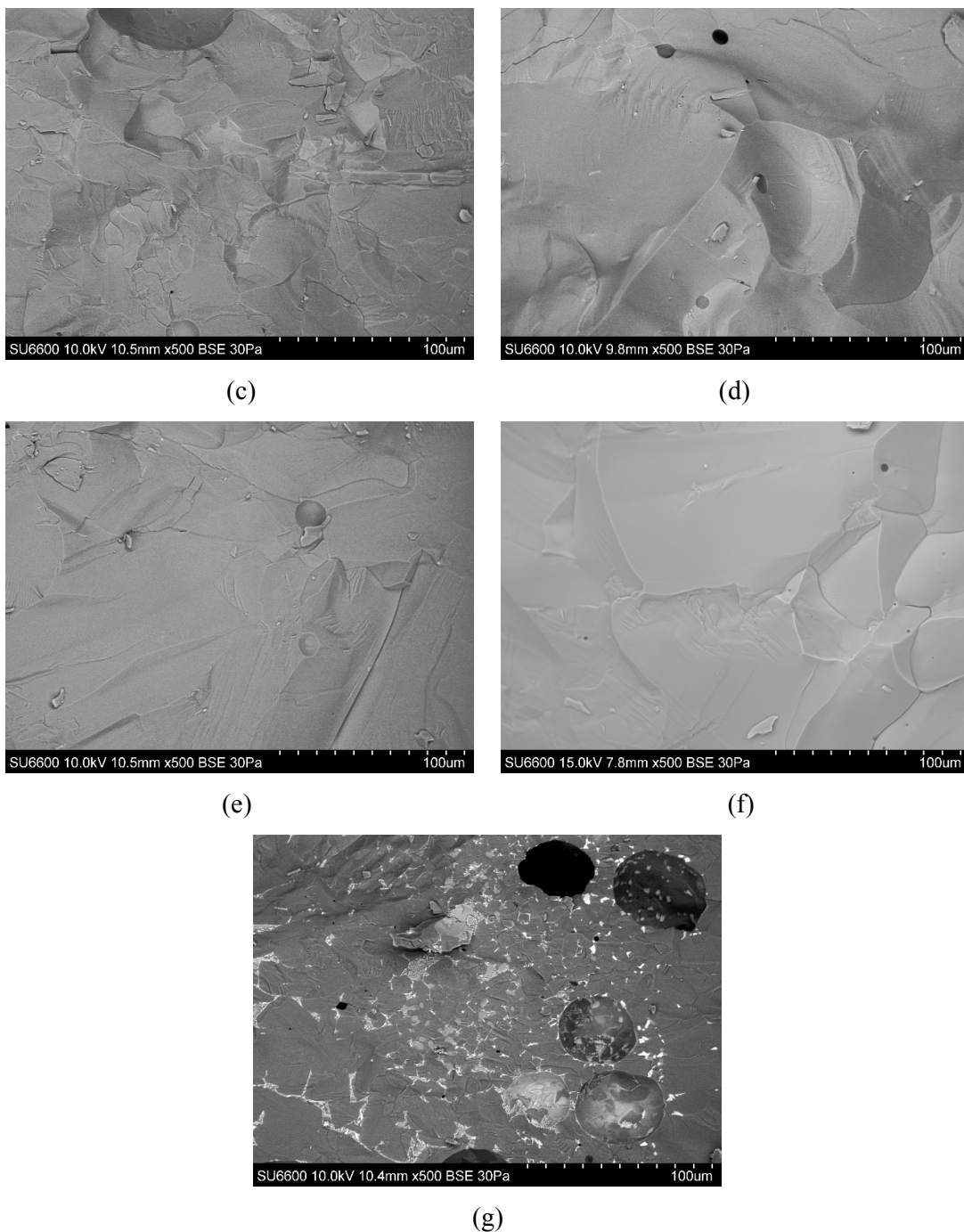


Figura 4.7: Imagens de MEV (modo BSE) da superfície fraturada das cerâmicas de (a) CAE_001, (b) CAEC_001, (c) CAED_001, (d) CAEG_001, (e) CAEL_001, (f) CAEN_001 e (g) CAEY_001, com espessura de 0,5 mm. As imagens foram feitas no centro da superfície fraturada das cerâmicas.

Como pode ser visto, todas as cerâmicas, com exceção da amostra CAEY_001, apresentam-se completamente densificadas e praticamente sem poros. Comparando com a cerâmica da Fig. 4.4, o contraste da redução da porosidade é ainda maior. Dessa forma, podemos concluir que o procedimento adotado com a inserção da base, diminuição da

espessura e polimento da amostra e segunda sinterização foi eficiente para otimização da microestrutura das cerâmicas. A amostra CAEY_001 (Fig. 4.7g) além de apresentar alta porosidade também apresenta segregação na região de contorno de grão. Como a única diferença entre as composições é o co-dopante, no caso o Y, e a região de contorno apresenta coloração mais clara (íons mais densos em modo de varredura BSE), podemos então atribuir essa segregação à presença do Y.

Na Figura 4.8 são apresentadas fotos das cerâmicas antes e após a irradiação por 3 min com luz UV. Observa-se claramente a emissão na cor azul, característica da emissão do Eu^{2+} na matriz do CaAl_2O_4 . É importante ressaltar que em nosso trabalho não há a utilização de atmosfera redutora, todo o processo é feito em atmosfera aberta, e a redução do Eu^{3+} para o Eu^{2+} é uma consequência das condições de processamento empregada. Nesta imagem pode ser visto também que a intensidade luminosa a olho nu aumenta com o aumento da concentração dos dopantes.

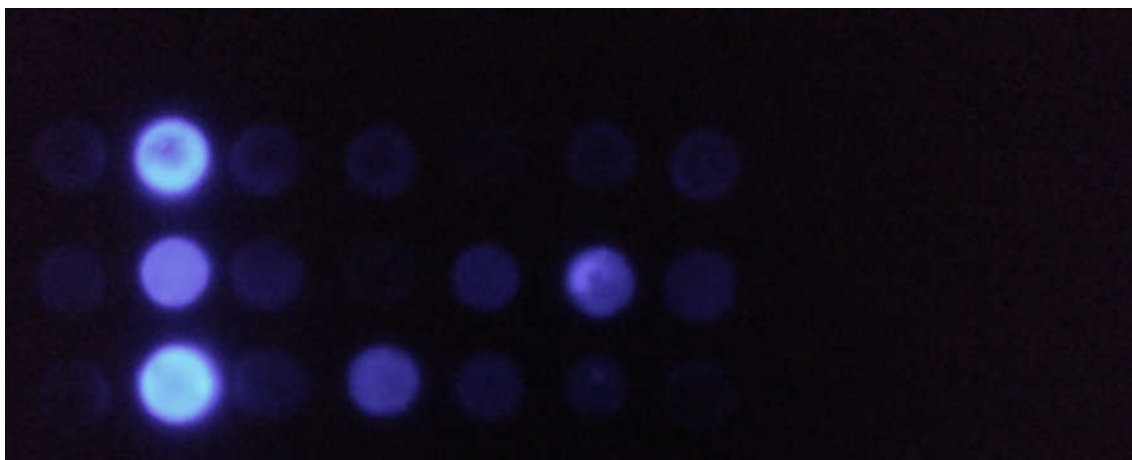
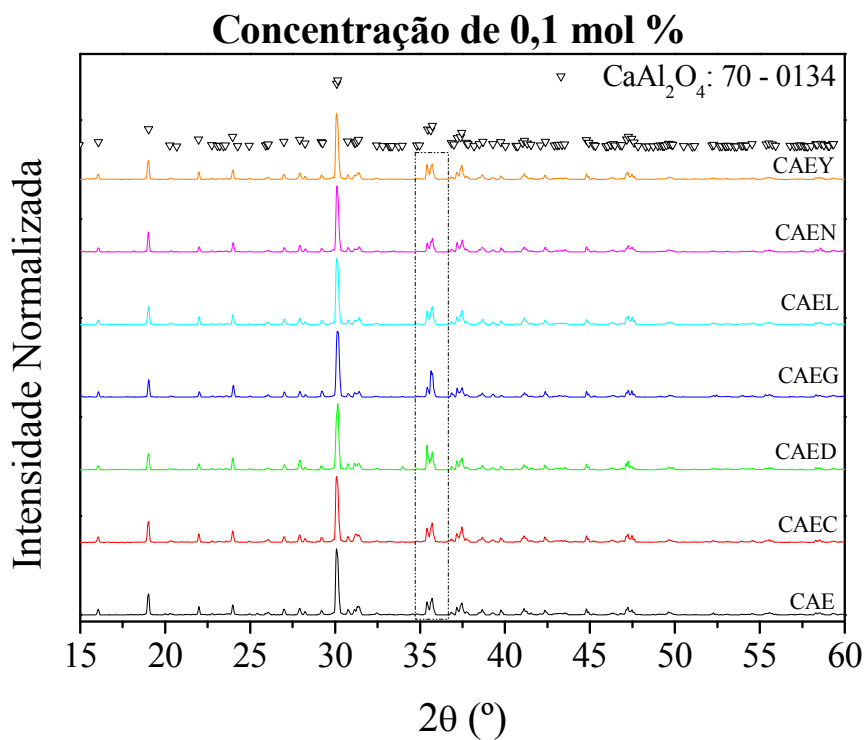
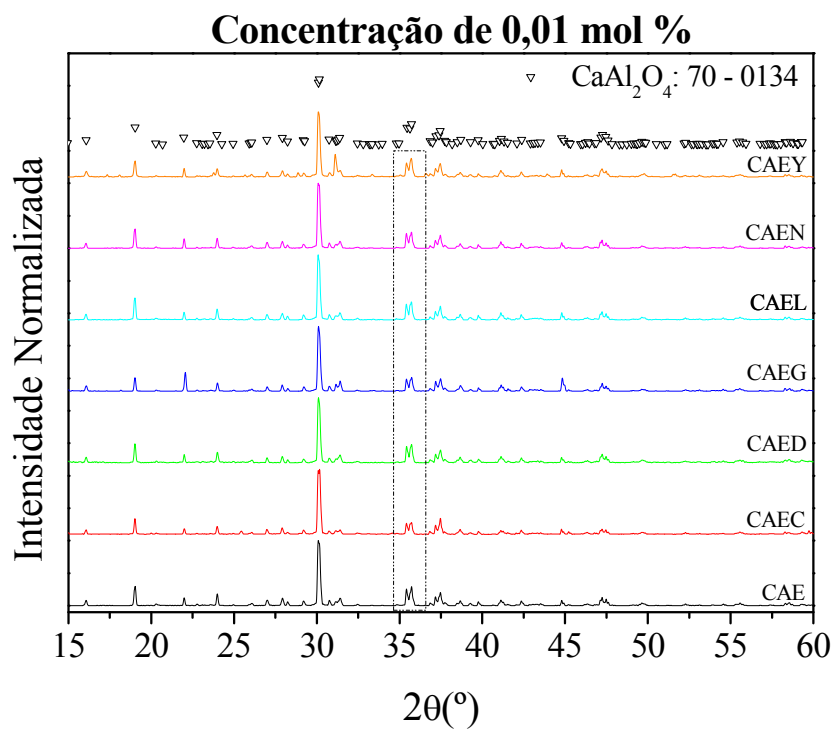


Figura 4.8: Fotos das cerâmicas sinterizadas sem irradiar (imagem da esquerda), após irradiação de 3 min (foto da direita).

Na Figura 4.9 são apresentados os Difratomogramas de raios X das cerâmicas em todas as composições estudadas e sinterizadas a laser. Em todas as amostras foi observado somente a formação da fase monoclinica do CaAl_2O_4 , mais eficiente para a luminescência persistente [148] e indexada de acordo com o PDF - 070-0134 da ficha de dados cristalográficos do ICDD e não houve o aparecimento de nenhuma fase secundária, sugerindo a incorporação dos elementos terra rara, dopante e co-dopante, na matriz cristalina hospedeira. Em destaque é

também observado o desdobramento do pico (300) em $2\theta \sim 35,5^\circ$, referente à fase monoclinica ^[59].



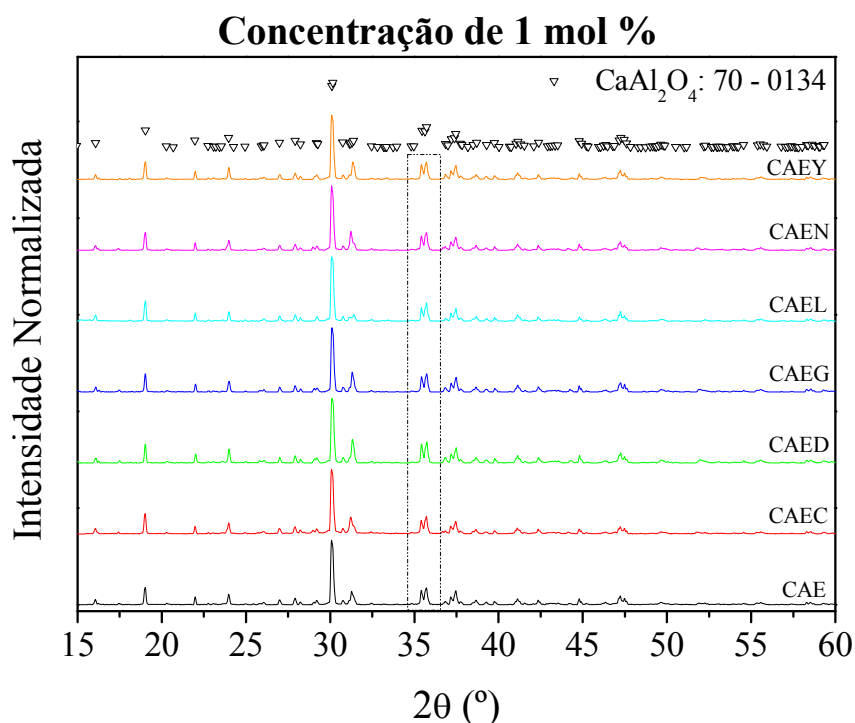


Figura 4.9: Difratogramas de raios X das diversas cerâmicas estudadas, separadas de acordo com a concentração dos dopantes. Também está destacado o o desdobramento do pico referente ao plano (300), confirmando a fase monoclinica .

Apesar do desdobramento do pico referente ao plano cristalino (300) ser um bom indicativo da formação da fase monoclinica, os padrões das fases monoclinica e hexagonal se sobrepõem dificultando assim a confirmação de se há somente a monoclinica. Para tentar solucionar esta problemática foi realizado o estudo de espectroscopia Raman (Figura 4.10). De acordo com Janakova et al., 2007, nossas amostras apresentam somente a fase monoclinica, caracterizada pelo ombro em 545 cm^{-1} , que não está presente na fase hexagonal, e uma serie de modos adicionais na fase hexagonal que não aparecem no espectro de nossas amostras. A banda em 790 cm^{-1} é atribuída aos modos de alongamento Al – O, enquanto a banda em 520 cm^{-1} e o ombro em 545 cm^{-1} estão relacionados à movimentos dos átomos da ponte de oxigênio dentro das ligações de Al – O – Al. Essas observações podem ser atribuídas a uma mudança no grupo de simetria pontual do AlO_4 ou a uma diminuição do número de sítios cristalográficos de Al independentes^[59].

Portanto, de acordo com as análises dos difratogramas de raios X e dos espectros Raman podemos concluir que nossas amostras apresentam somente fase monoclinica, que é a fase cristalográfica de interesse, já que é a que apresenta maior intensidade luminescente^[148].

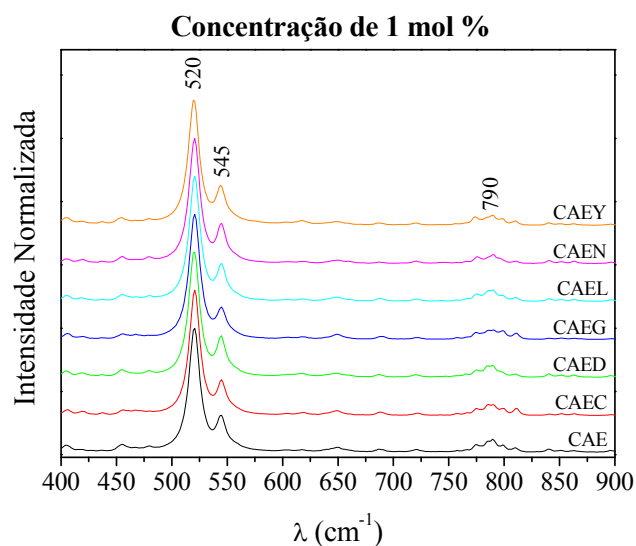
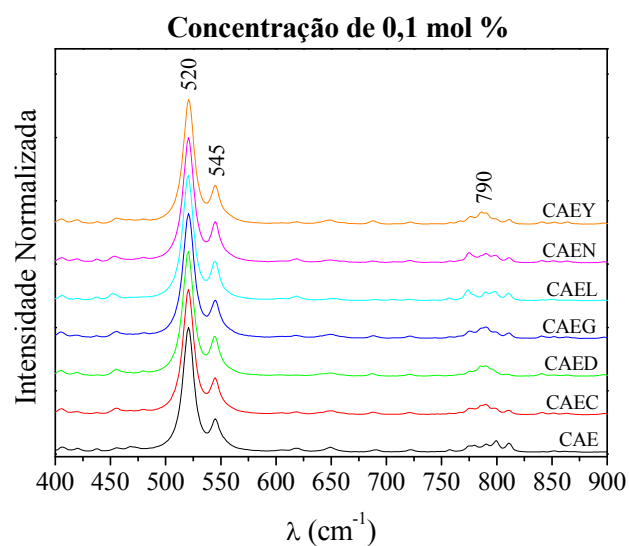
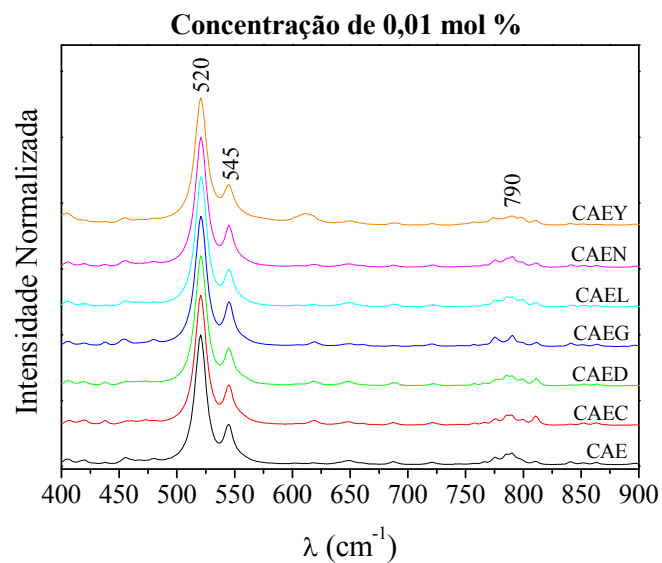


Figura 4.10: Espectros Raman das diversas amostras estudadas e sinterizadas a laser. Observe o ombro em 545 cm^{-1} que é característico da presença de somente a fase monoclinica.

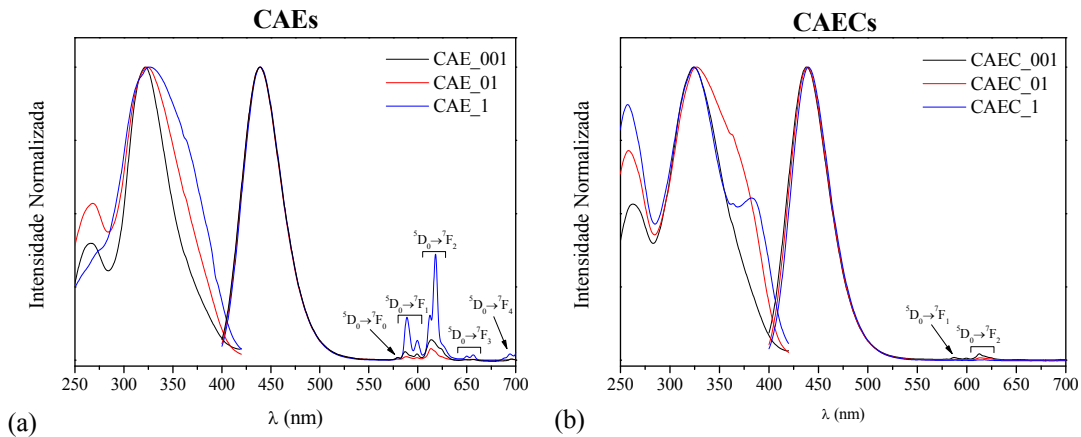
4.3 Caracterização óptica

4.3.1 Espectros de emissão e excitação fotoluminescente

Na Figura 4.11 são apresentados os espectros normalizados de excitação, no intervalo de 250 a 420 nm com emissão em 440 nm, e de emissão, no intervalo de 400 a 700 nm com excitação em 325 nm. Nos espectros de excitação foram observadas claramente duas bandas centradas em 265 nm e 325 nm, relativas, respectivamente, à absorção do Eu^{3+} e do Eu^{2+} . De acordo com a literatura [3,31-33,69], estas bandas de absorção são resultantes da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu na matriz estudada. Também é possível notar um pequeno deslocamento e alargamento da banda com o aumento da concentração dos dopantes, tornando o material mais sensível na região do visível.

Nos espectros de emissão, nenhuma deslocamento ou alargamento foi observado, todas as amostras apresentaram uma banda larga centrada em 440 nm, que é o comprimento de onda de emissão característico da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} nessa matriz [13, 59]. É importante lembrar que todo o processo de sinterização é realizado em atmosfera aberta e mesmo assim é observada a redução do Eu^{3+} para o Eu^{2+} . De acordo com Zhang et al. [150], esta redução espontânea em atmosfera ambiente tem sido estudada na literatura e quatro condições são relatadas como necessárias para que ela ocorra:

- 1) que não exista íon oxidante na matriz hospedeira;
- 2) que o íon dopante trivalente RE^{3+} (ou Eu^{3+}) substitua um cátion divalente;
- 3) que o cátion substituído e o Eu^{2+} tenham raio similar; e
- 4) que a matriz hospedeira tenha uma estrutura adequada, ou seja, a composição de grupos de ânions tetraédricos (BO_4 , SO_4 , PO_4 , SiO_4 ou AlO_4).



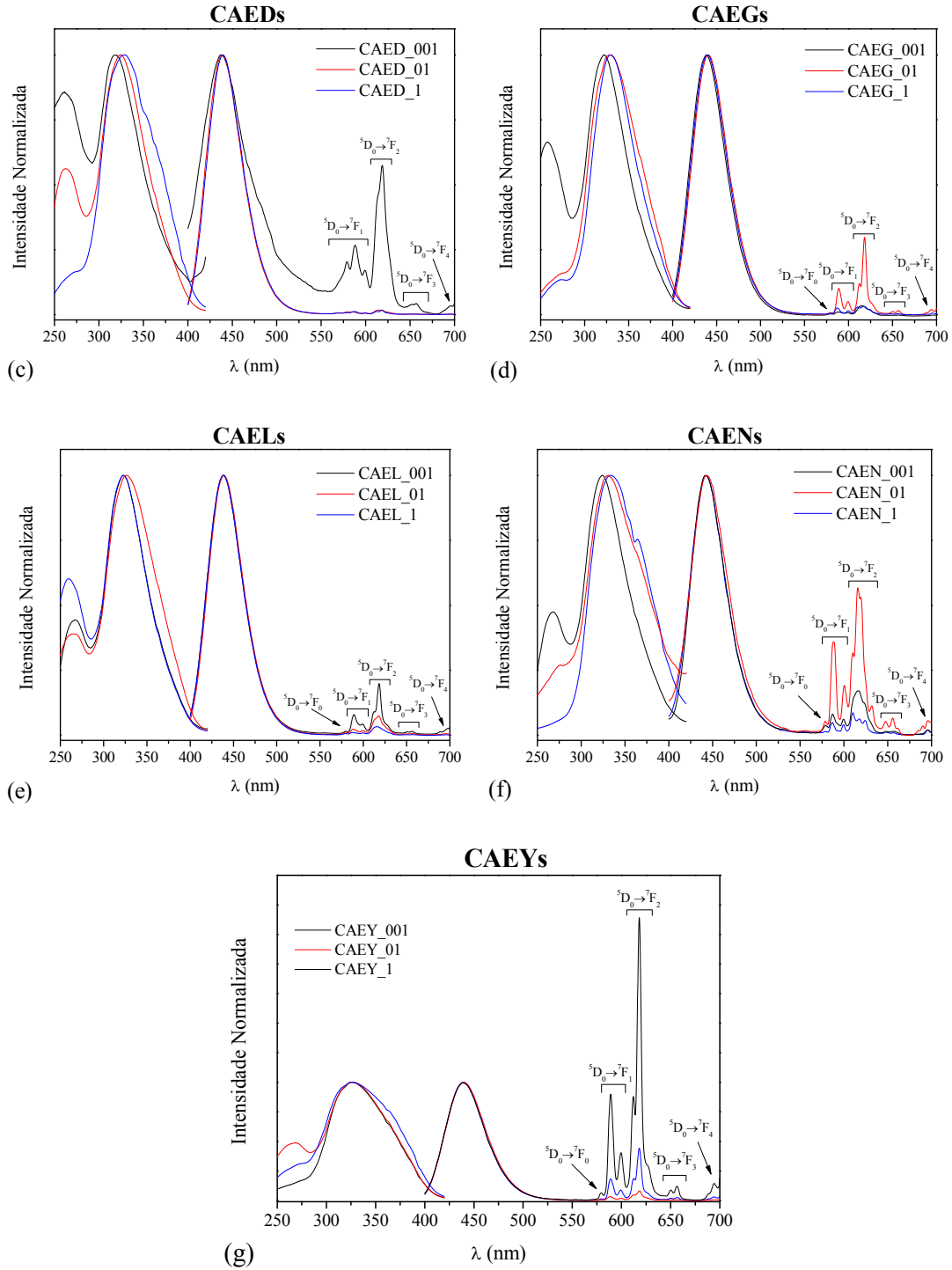


Figura 4.11: Espectros de excitação e emissão das cerâmicas de CaAl₂O₄ com diferentes concentrações do dopante e co-dopantes. Os espectros de excitação foram realização monitorando a emissão em 440 nm, e a emissão foi realizada com excitação em 325 nm.

As três primeiras condições são naturalmente satisfeitas no CaAl₂O₄, no entanto, para satisfazer a quarta condição precisamos analisar a simetria das estruturas hexagonal e

monoclínica. O grupo espacial da estrutura hexagonal do CaAl_2O_4 é o P63 no qual os átomos de oxigênio formam um triângulo plano em torno do alumínio com a existência do grupo Al_2O_6 , sem uma estrutura 3D que forneça a quarta condição para que a redução anormal do Eu^{3+} para o Eu^{2+} aconteça. Já a estrutura monoclínica, de grupo espacial P_121 do CaAl_2O_4 , é composta por tetraedros de AlO_4 , cuja estrutura possui cavidades 3D e fornece a condição necessária para que a redução anormal sob atmosfera não redutora aconteça ^[150]. Assim, torna-se necessário a estabilização da fase monoclínica do CaAl_2O_4 para que se obtenha a luminescência persistente e, conforme foi mostrado na seção 4.2, as amostras estudadas no presente trabalho apresentam somente a fase monoclínica.

Na Figura 4.12 são apresentados os gráficos da área sob a curva referente a banda de emissão centrada em 440 nm em função da concentração de Eu. Nenhum comportamento global foi notado, contudo podemos identificar que a mostra que apresenta maior intensidade luminescente são as amostras co-dopadas com ítrio (CAEY). Especificamente, as amostras CAEGs e CAELs apresentaram redução da intensidade luminescente com o aumento da concentração do dopante. Já nas amostras CAEs, CAECs, CAEDs houve aumento da intensidade. De acordo com Wako et al. ^[151], efeitos de *quenching* de concentração só tem sido observado para concentrações maiores que 1 mol%. As amostras CAENs e CAEYs apresentaram uma queda na luminescência para a concentração de 0,1 mol%, mas com o aumento da concentração para 1 mol% a intensidade luminescente voltou a aumentar, efeito este, não relatado na literatura.

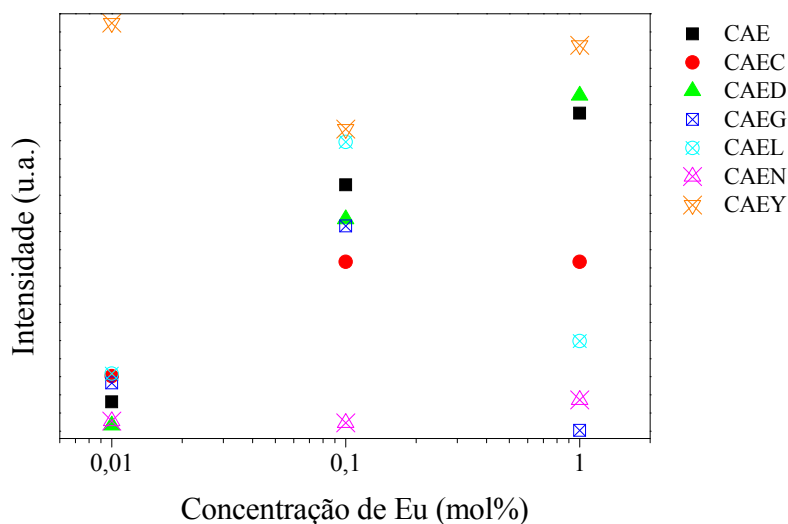
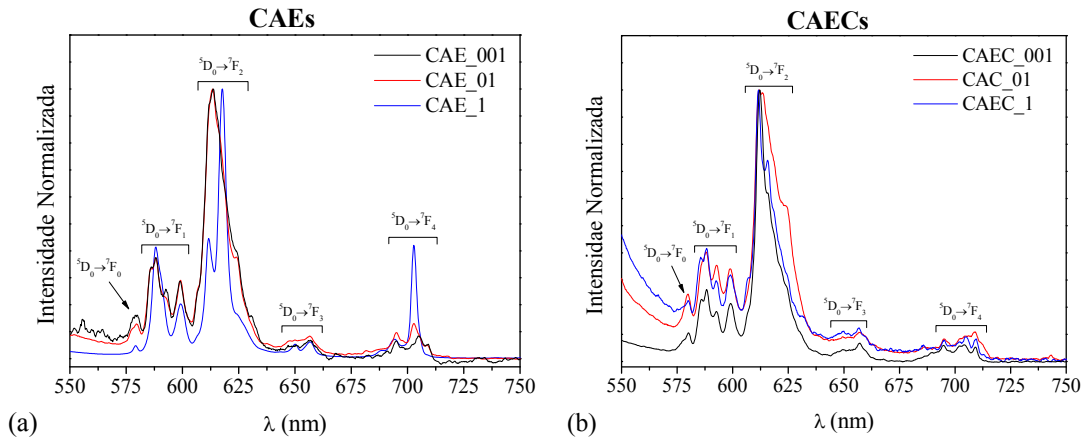


Figura 4.12: Área sob a curva de emissão em função da concentração de Eu e do co-dopante. Os cálculos foram realizados a partir das curvas da Figura 4.11 sem normalização, com excitação em 325 nm.

Para uma melhor visualização da emissão do Eu^{3+} , foi realizada a medida de fotoluminescência das cerâmicas com excitação em 265 nm (Figura 4.13). Claramente pode ser visto a presença das emissões estreitas características das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$ e 4) do Eu^{3+} [36], confirmando dessa forma que nem todo o Eu foi reduzido. Este comportamento já havia sido relatado por Clabau et al. [69] sintetizando os materiais em atmosfera redutora e de acordo com os autores, não é possível promover toda a redução do Eu^{3+} em Eu^{2+} . Note, no entanto, que a intensidade da emissão do Eu^{3+} é pequena quando comparada à do Eu^{2+} , exceto para a amostra CAEY_001 (Fig. 4.11g).

Observado agora a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ em 578 nm (Fig. 4.13), proibida por regra de seleção ($\Delta J = 0$), seu aparecimento é associado a ocupação do Eu^{3+} em sítios com baixa simetria. Esta transição nos fornece informações sobre a quantidade de sítios ocupados pelo Eu^{3+} , pois neste caso não há desdobramento devido ao campo cristalino ($J = 0$) [36]. Em nossas amostras, somente um pico referente a esta transição é observado, sugerindo a ocupação de apenas um sítio, o que é contraditório com a literatura que sugere a entrada de Eu^{3+} nos três sítios possíveis do Ca no CaAl_2O_4 [152]. Para verificar está aparente inconsistência foram realizadas medidas de fotoluminescência à temperatura de 77 K (Fig. 4.14) com excitação em 325 nm. Nestes espectros é possível observar duas bandas em 440 nm e 625 nm (detalhe na Figura 4.14) em todas as amostras.



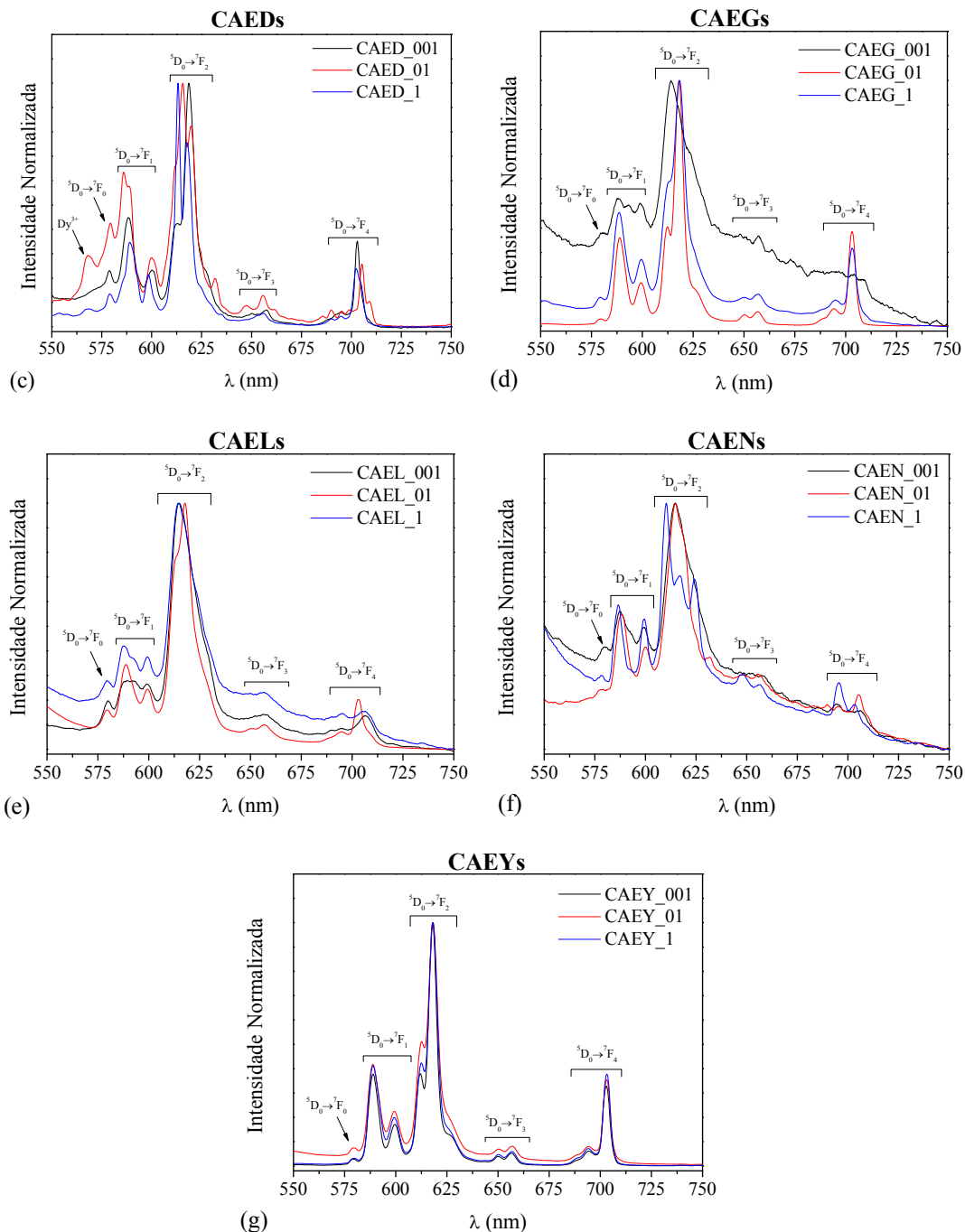
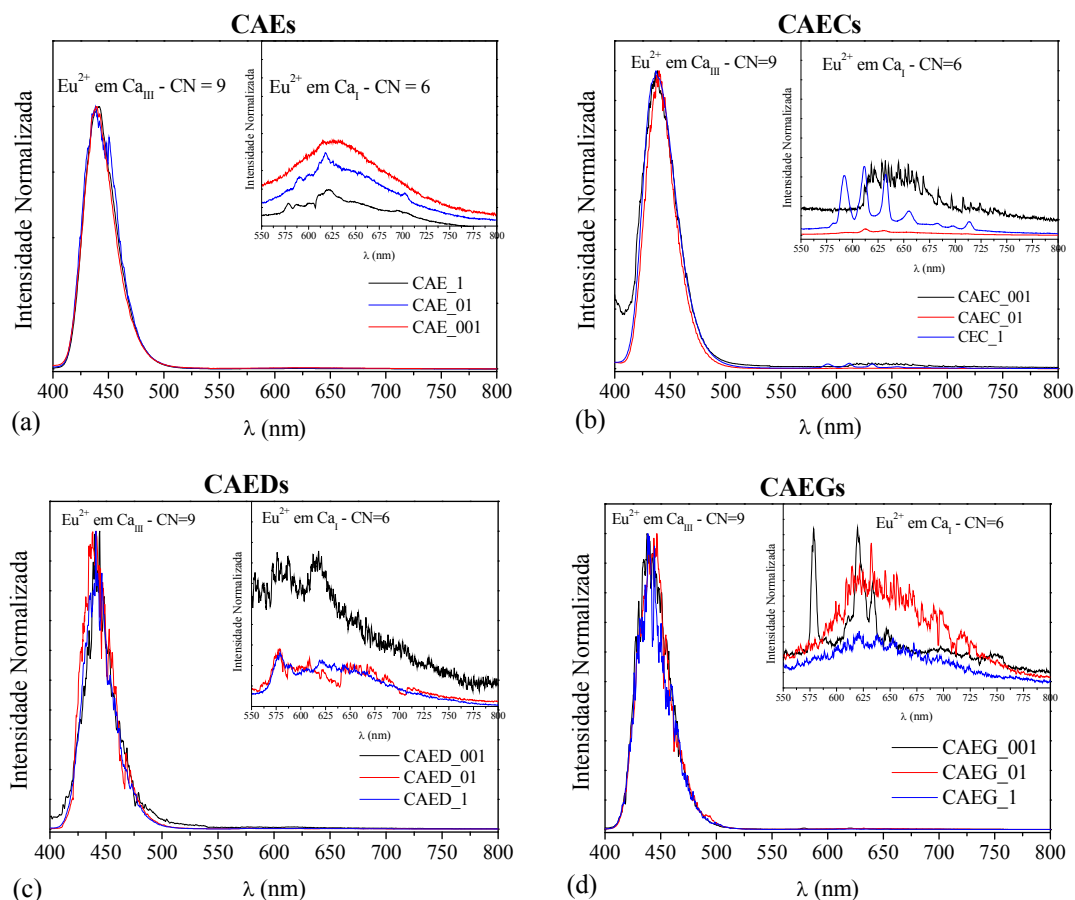


Figura 4.13: Espectros de emissão das cerâmicas simetrizadas a laser, com excitação em 265 nm para favorecer a emissão do Eu^{3+} .

A fase monoclinica do CA possui três sítios cristalográficos diferentes para o Ca, dois com coordenação 6 (Ca_I e Ca_II) e um com coordenação 9 (Ca_III), de modo que a principal banda em 440 nm é atribuída a transição $5d - 4f$ do Eu^{2+} no sítio Ca_III [153]. De acordo com Ueda et al., os raios iônicos do Ca^{2+} com CN = 9 e CN = 6 são, respectivamente, 1,18 Å e

1,00 Å, e os raios iônicos do Eu^{2+} com CN = 9 e CN = 6 são, respectivamente, 1,30 Å e 1,17 Å [152], assim a diferença percentual entre os raios iônicos dos dois íons é de 10% (CN = 9) e 17% (CN = 6). De acordo com a lei de Vegard [30], um íon pode ser bem acomodado na matriz hospedeira se a diferença entre os raios iônicos for menor que 15%. Dessa forma há uma maior probabilidade do Eu^{2+} ocupar o sítio Ca_{III} , porém a ocupação nos sítios Ca_{I} e Ca_{II} , apesar de ter probabilidade menor, é também possível. Podemos então inferir que, como a banda em 440 nm refere-se ao Eu^{2+} no sítio Ca_{III} , a banda em 625 nm seria devido a ocupação do Eu^{2+} no sítio Ca_{I} . O não aparecimento de uma terceira banda de emissão sugere então a não ocupação do outro sítio de CN = 6 (Ca_{II}) pelo Eu^{2+} . Adicionalmente, da mesma forma que nas medidas à temperatura ambiente, podemos observar algumas transições referentes ao Eu^{3+} (detalhe na Fig. 4.14). Com base nos resultados das Figuras 4.12 e 4.14 pode-se sugerir que o Eu^{2+} ocupa preferencialmente os sítios Ca_{I} e Ca_{III} enquanto que o Eu^{3+} ocupa o sítio Ca_{II} , uma vez que somente foi observado um pico na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e o Eu^{3+} possui raio iônico menor, podendo assim ocupar um sítio de CN = 6.



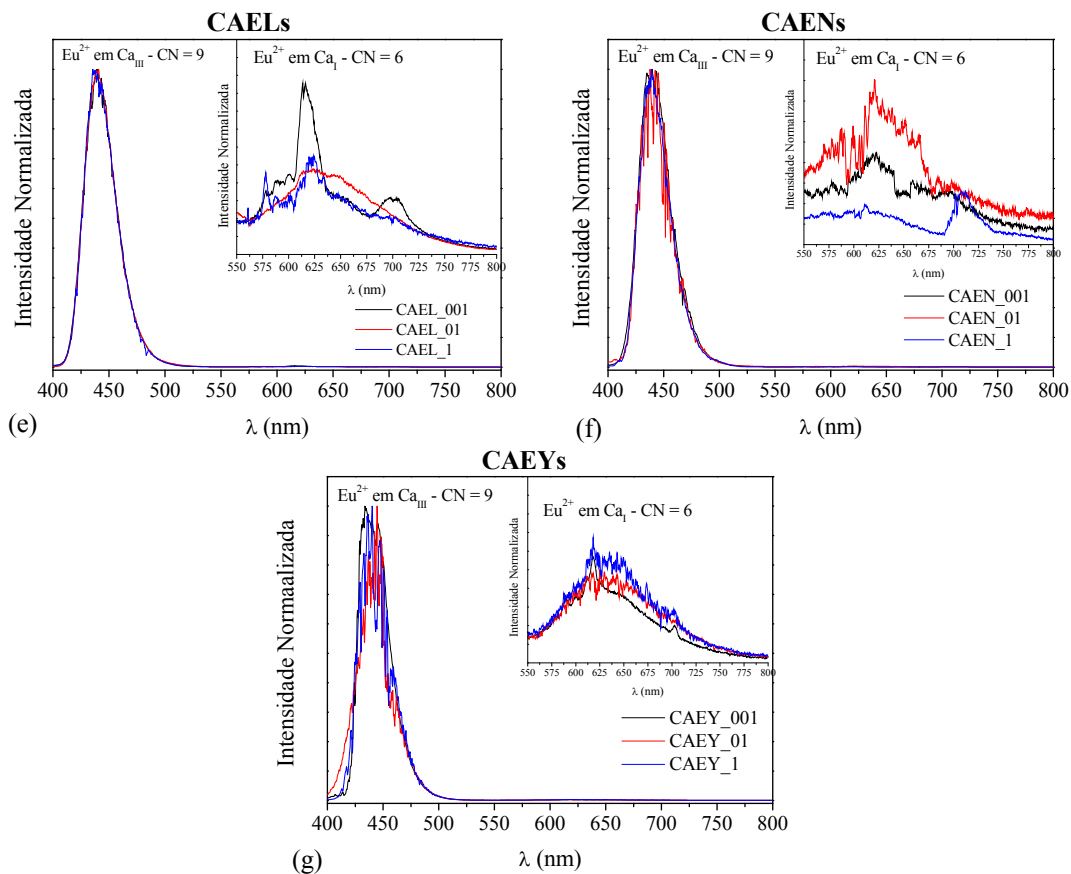


Figura 4. 14: Espectros de emissão medidos a 77K com excitação na máxima absorção (Tabela 4.1) das cerâmicas simetrizadas a laser.

Retornando à Figura 4.13, sabe-se que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é muito sensível a simetria local, enquanto que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é insensível [154]. Desta forma, a relação entre as intensidades destas transições pode nos fornecer informações da simetria local do Eu^{3+} na matriz. Na Figura 4.15 é apresentada a razão entre as intensidades das transições $(^5D_0 \rightarrow ^7F_1) / (^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ em função da concentração de Eu. É possível observar que para as amostras CAEs, CAECs, CAELs e CAENs, quando a quantidade de európio aumenta a razão entre as intensidades também aumenta, sugerindo que há um aumento da simetria local causada pelo aumento da concentração. Já para as amostras CAEDs, CAEGs e CAEYs a intensidade da razão diminui com a aumento da concentração, sugerindo uma redução na simetria local.

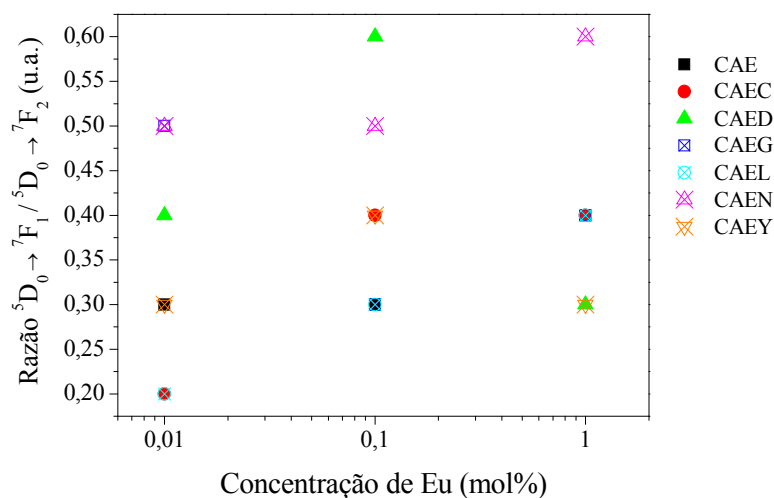


Figura 4.15: Razão integral entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da concentração de Eu.

Na Figura 4.16 é apresentado o diagrama bidimensional de cromaticidade da emissão para a amostra CAE (o comportamento para as demais amostras é semelhante e foi omitido). Nele é possível observar que apesar da amostra apresentar emissão do Eu^{3+} , a cor da emissão na região do visível da amostra é na região do azul. Na Tabela 4.1 estão apresentadas as coordenadas colorimétricas para todas as cerâmicas sinterizadas a laser. Note que praticamente não há alteração na cor da emissão mesmo com a mudança da concentração dos íons dopante e co-dopante.

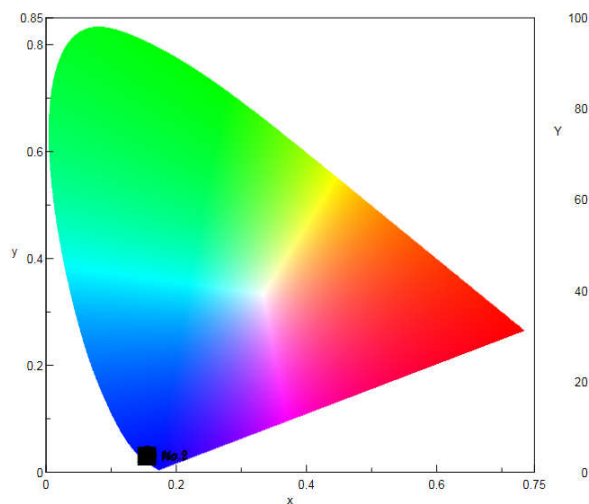


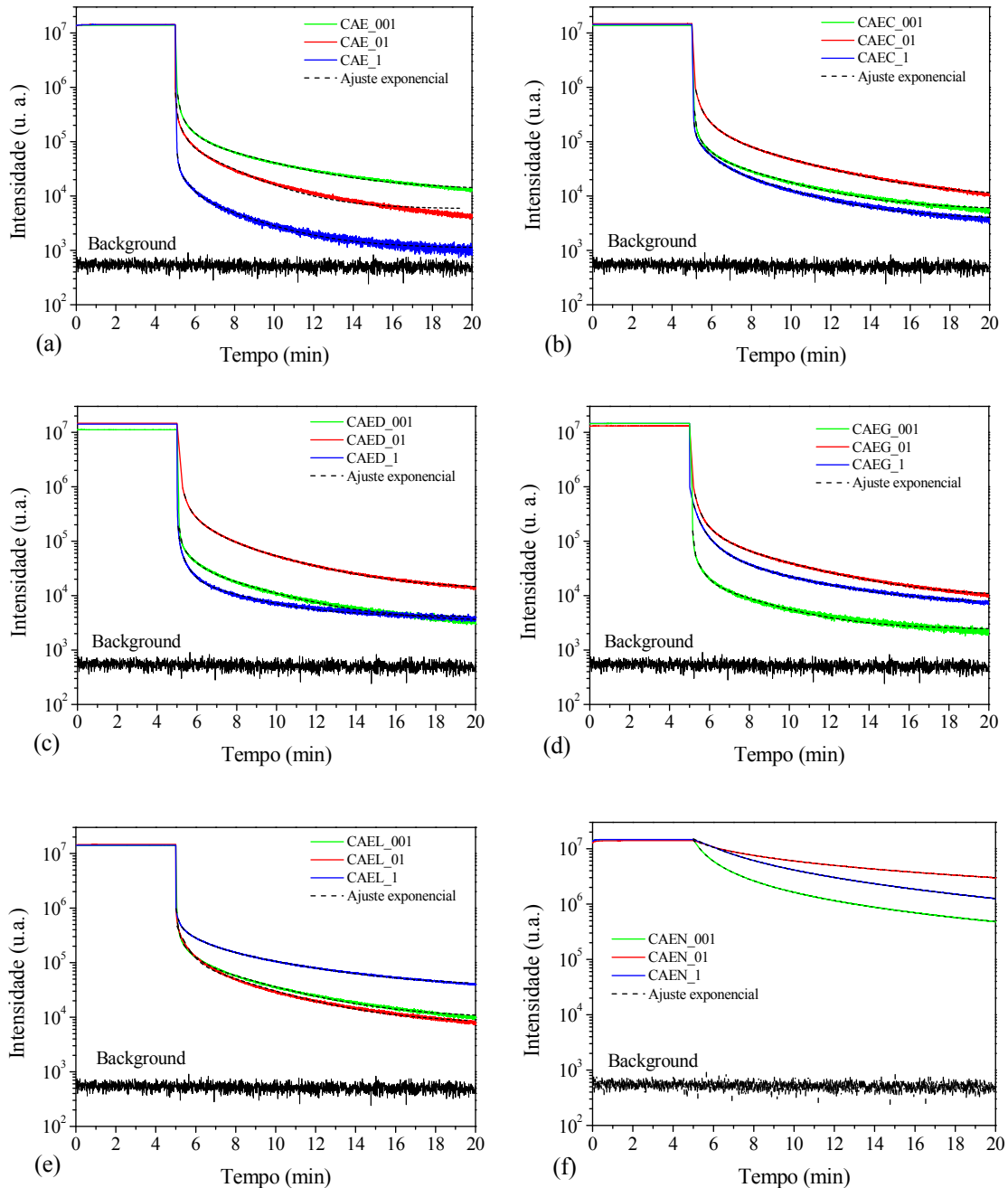
Figura 4. 16: Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão das amostras CAEs .

Tabela 4. 1: Coordenadas cromatográficas CIE das amostras de CaAl_2O_4 .

Amostras	Coordenada x	Coordenada y
CAE_001	0,1560	0,0320
CAE_01	0,1547	0,0302
CAE_1	0,1530	0,0278
CAEC_001	0,1557	0,0296
CAEC_01	0,1545	0,0302
CAEC_1	0,1543	0,0323
CAED_001	0,1617	0,0571
CAED_01	0,1548	0,0301
CAED_1	0,1543	0,0307
CAEG_001	0,1555	0,0308
CAEG_01	0,1537	0,0319
CAEG_1	0,1536	0,0328
CAEL_001	0,1553	0,0301
CAEL_01	0,1546	0,0306
CAEL_1	0,1551	0,0301
CAEN_001	0,1557	0,0334
CAEN_01	0,1572	0,0354
CAEN_1	0,1550	0,0304
CAEY_001	0,1534	0,0284
CAEY_01	0,1544	0,0309
CAEY_1	0,1546	0,0306

4.3.2 Tempo de decaimento luminescente

Uma característica importante de matérias que apresentam luminescência persistente é o tempo de vida da emissão. Na Figura 4.17 são apresentadas as curvas de decaimento luminescentes das cerâmicas sinterizadas a laser e após excitação por 5 min a 325 nm até o completo carregamento. Nestes gráficos a linha contínua representa o sinal da amostra e a linha tracejada é o ajuste considerando um decaimento de primeira ordem. Para uma melhor comparação entre amostras, os gráficos foram mantidos com a mesma escala.



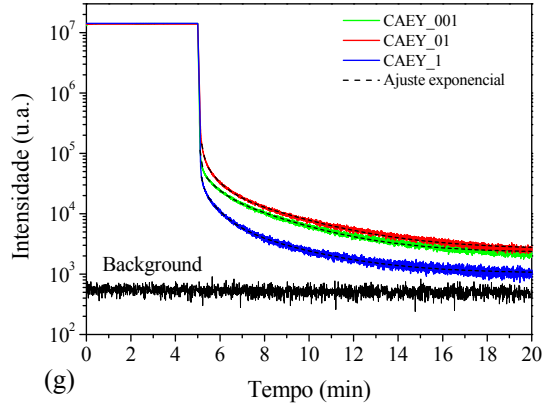


Figura 4. 17: Curvas de decaimento de luminescência das cerâmicas sinterizadas a laser após irradiação por 5 min a 325 nm.

Os decaimentos luminescentes apresentados pelas amostras não seguem a equação 2 da seção 3.9, descrita para um único decaimento exponencial. Foi admitido então, a possibilidade de 2 ou 3 mecanismos estarem atuando simultaneamente, representado pela soma de 2 ou 3 exponenciais. O ajuste da soma de três exponenciais foi o que mais se adequou, de acordo com a equação (3):

$$I(t) = I_0 + \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i) \quad (3)$$

em que $I(t)$ é a intensidade da luz emitida pelo material após cessar a excitação, I_0 é a intensidade num tempo $t = 0$, e τ tempo de decaimento. Na Tabela 4.2 são apresentados os tempos de decaimento e o fator de qualidade R^2 [155].

Como pode ser visto, há uma clara dependência do tempo de decaimento luminescente com a concentração do Eu e o íon co-dopante. As que apresentaram maior tempo de decaimento foram as co-dopadas com Nd (CAEN), sendo a maior a CAEN_01. Enquanto que as dopadas com Y (CAEY) apresentaram menor tempo de decaimento. De uma maneira geral três comportamentos foram observados: (i) as amostras CAEN, CAEC, CAED, CAEG e CAEY apresentaram maior tempo de emissão com a concentração de 0,1 mol% do dopante; (ii) a amostra CAEL apresenta um aumento do tempo com o aumento da concentração do dopante; e (iii) a amostra CAE apresenta uma redução com o aumento da concentração dos dopantes. Note também que somente as amostras CAE_1 e CAEY_1 apresentaram emissão nula 15 min após cessada a excitação.

Tabela 4. 2: Parâmetros dos ajustes de três exponenciais para os decaimentos luminescentes de todas as amostras de CaAl_2O_4 .

Amostras	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	R^2
CAE_001	208 ± 1	$29,5 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,1$	0,99961
CAE_01	134 ± 1	$17,72 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	0,99907
CAE_1	157 ± 1	$29,1 \pm 0,3$	$3,88 \pm 0,03$	0,99844
CAEC_001	187 ± 1	$26,1 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,1$	0,99933
CAEC_01	216 ± 1	$38,8 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,1$	0,99987
CAEC_1	185 ± 1	$35,6 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$	0,99933
CAED_001	196 ± 1	$32,00 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$	0,99914
CAED_01	201 ± 1	$46,2 \pm 0,3$	11 ± 1	0,9999
CAED_1	163 ± 1	$20,1 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	0,99889
CAEG_001	170 ± 1	$21,6 \pm 0,1$	$2,35 \pm 0,01$	0,99824
CAEG_01	217 ± 1	$38,7 \pm 0,2$	$10,1 \pm 0,1$	0,99988
CAEG_1	221 ± 2	$41,5 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,1$	0,99987
CAEL_001	206 ± 1	$32 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,1$	0,99952
CAEL_01	191 ± 2	$24,07 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,09$	0,9915
CAEL_1	256 ± 1	$44,81 \pm 0,25$	$6,1 \pm 0,1$	0,99973
CAEN_001	315 ± 2	$75,45 \pm 0,2$	$23,01 \pm 0,05$	0,99999
CAEN_01	622 ± 7	145 ± 1	$43,8 \pm 0,5$	0,99999
CAEN_1	390 ± 3	$96,8 \pm 2$	$96,8 \pm 2$	0,99997
CAEY_001	168 ± 2	$33,3 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,1$	0,99717
CAEY_01	186 ± 1	33 ± 1	$5,83 \pm 0,04$	0,99928
CAEY_1	177 ± 1	$37 \pm 0,5$	6 ± 1	0,99816

De acordo com a literatura ^[69], mas ainda sem consenso, o papel do co-dopante é aumentar a profundidade e a densidade de armadilhas. O aumento do tempo de decaimento com a inserção do co-dopane também foi observado por nós, porém com a co-dopagem com Y isto não ocorreu. Também foi observado que existe uma dependência com a concentração do dopante, e para alguns íons, existe um valor ótimo para se ter uma emissão mais prolongada. É importante também observar que as amostras dopadas com Nd apresentam o maior tempo de emissão porém uma das menores intensidades (ver Figura 4.12, seção 4.3.1). Dessa forma, o co-dopante também atua na taxa de recombinação dos portadores de carga envolvidos na emissão luminescente. A associação de cada tempo de vida com os possíveis mecanismos para cada dopante será objeto de estudos futuros.

4.3.3 Determinação do estado de valência do Eu

Para confirmar a presença de ambos os estados de valência nas amostras estudadas, foi feito o estudo por espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES. Na Figura 4.18 são apresentados os espectros de XANES das cerâmicas com concentração de dopante de 1

mol% (esta concentração foi escolhida para se ter uma melhor qualidade no sinal) e comparados com os espectros dos padrões de Eu^{2+} (EuS) e de Eu^{3+} (Eu_2O_3). É possível observar que os padrões apresentam espectros distintos com picos principais centrados em 6975 eV e 6983 eV, correspondendo à absorção dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} respectivamente.

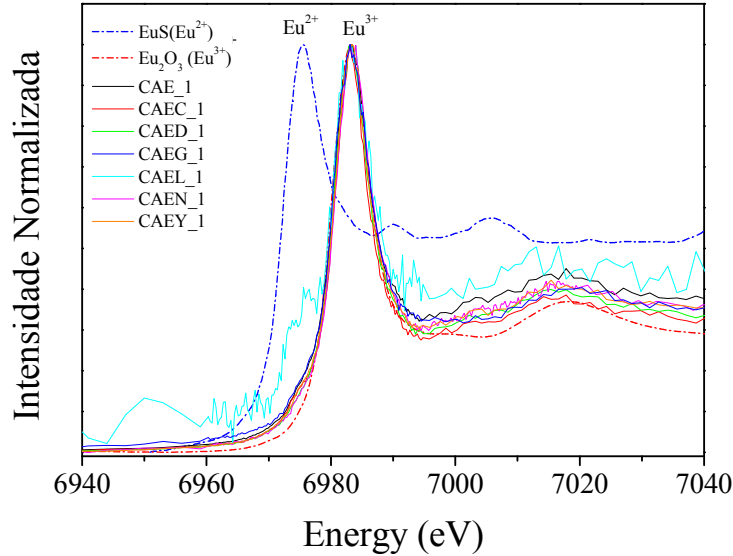


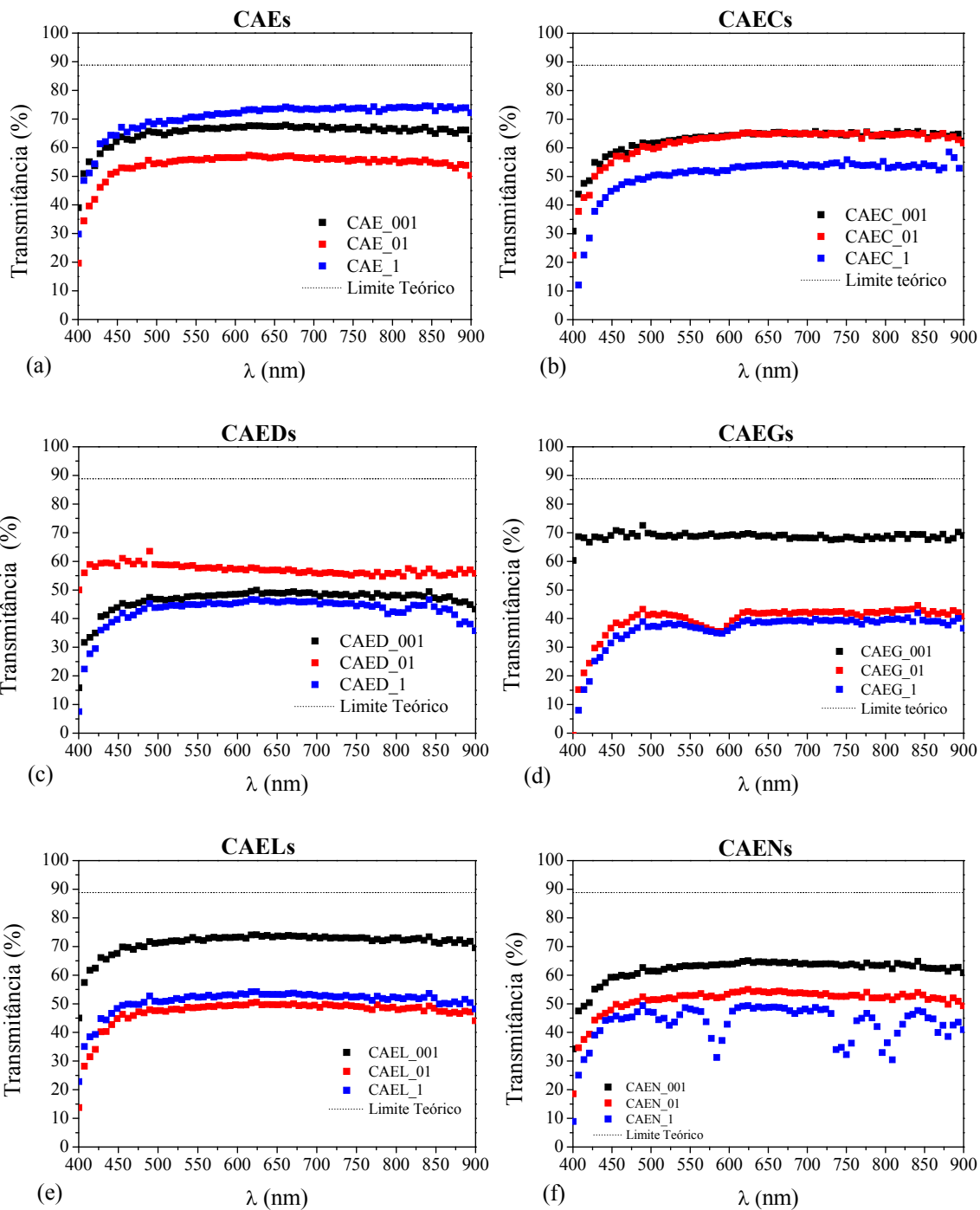
Figura 4. 18: Espectros de absorção de raios X na região de XANES das cerâmicas com concentração de 1 mol%. Também são apresentados os espectros dos padrões de Eu^{2+} (EuS) e de Eu^{3+} (Eu_2O_3).

Nos espectros é possível ver claramente o pico referente ao Eu^{3+} e somente um pequeno ombro referente ao Eu^{2+} . Este resultado indica que a quantidade de Eu^{2+} é muito menor que a de Eu^{3+} , no entanto, como mostrado anteriormente, as amostras apresentam uma boa intensidade luminescente em 440nm que é referente ao Eu^{2+} na matriz estudada. Este resultado mostra que o processo de sinterização a laser promove a redução do Eu^{2+} , mesmo em atmosfera aberta, porém uma grande quantidade de Eu^{3+} não foi reduzido, e dessa forma acredita-se que o processo possa ser otimizado para se obter amostras com características luminescentes ainda melhores.

4.3.4 Transmissão óptica

Para aplicações ópticas há um grande interesse que as cerâmicas sejam transparentes ou pelo menos translúcidas. Para um material com luminescência persistente, é interessante que não haja auto absorção pela amostra, ou seja, que não haja absorção de luz emitida pela própria amostra. Na Figura 4.19 são apresentadas as curvas de transmitância difusa das cerâmicas sinterizadas a laser com espessura de 0,4 mm. Para uma melhor comparação entre

amostras, os gráficos foram mantidos com a mesma escala. De uma maneira geral todas as amostras apresentam uma boa transmitância entre 45 e 70% na faixa de 400 a 900 nm. Os vales nas curvas das amostras CAEGs e CAENs são absorções do Gd e Nd, respectivamente. Para as curvas das amostras CAEC, CAED, CAEG, CAEL e CAEN nota-se uma redução na transmitância com o aumento da concentração. Já para as amostras CAE e CAEY houve um aumento da transmitância com o aumento da concentração.



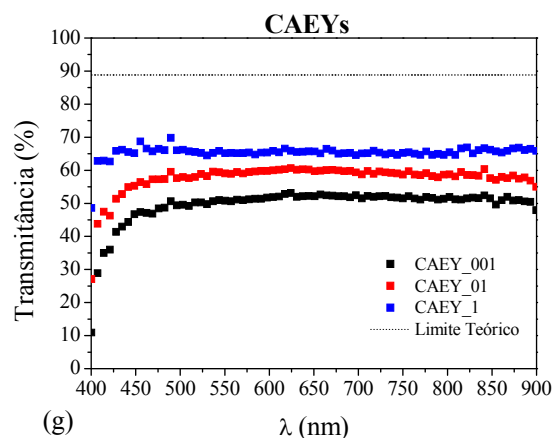


Figura 4. 19: Transmitância difusa das cerâmicas sinterizadas a laser e polidas a uma espessura de 0,4 mm. A linha tracejada indica o limite teórico de transmitância para o $\text{CaAl}_2\text{O}_4 = 88,8\%$.

Na Figura 4.20 é feita uma comparação da transmitância a 650 nm (região de estabilidade em todas as amostras) em função do co-dopante e para as diversas composições estudadas. Os valores apresentados são da transmitância relativa calculada pela razão entre a transmitância real e a transmitância teórica do CaAl_2O_4 calculada a partir da equação 1 (seção 2.7) com $n = 1,643$. Observe que para a concentração de 0,01 mol% a amostra que apresentou maior transmitância foi CAEL, para a de 0,1 mol% foi CAEC e para 1 mol% a amostra CAE. Esse resultado sugere que para cada co-dopante existe uma concentração “ideal” para se obter uma maior transparência.

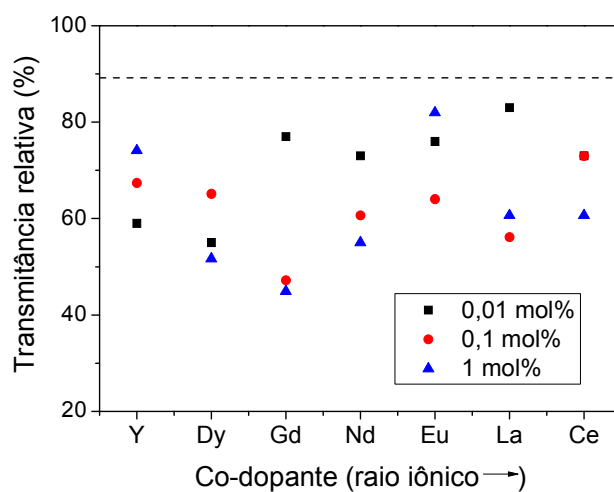


Figura 4. 20: Transmitância relativa a 650 nm em função do co-dopante seguindo a ordem do menor para o maior raio iônico. Calculada dividindo a transmitância difusa pela transmitância teórica.

Note que não há uma tendência clara entre a transparência e o raio iônico ou a concentração do co-dopante. Observe também que em alguns casos a transmitância ficou próxima do valor máximo esperado para este sistema. Considerando valores apresentados na literatura para transmitância de cerâmicas de qualquer composição, os valores obtidos no presente trabalho são bastante elevados, primeiramente pelo fato da amostra possuir estrutura monoclinica, ou seja, é um material anisotrópico (com birrefringência) e segundo, não há relatos na literatura da obtenção de cerâmicas translúcidas de CaAl_2O_4 e que apresentem luminescência persistente.

Capítulo 5 – Conclusões

Cerâmicas translúcidas e com luminescência persistente de aluminato de cálcio dopadas com Eu e co-dopadas com diferentes terras raras foram produzidas pela técnica de sinterização a laser mesmo em atmosfera aberta. Os pós foram produzidos pelo método dos precursores poliméricos e, por meio dos resultados de DTA/TG, foi feita a caracterização térmica das soluções e definida a temperatura de calcinação em 600 °C por 5h. Os corpos cerâmicos, de todas as composições, sinterizados a laser apresentam a fase desejada CaAl_2O_4 (JCPDF – 70-0134) sem a presença de fases secundárias referentes aos dopantes.

Durante o processo de sinterização várias condições de processamento como: taxas de aquecimento e resfriamento, tempo e potência de patamar, diâmetro do feixe incidente, e a utilização de uma base com composição idêntica a da amostra a ser sinterizada, e com geometria definida por um rebaixo no centro com profundidade suficiente para acondicionar o corpo cerâmico, reduzindo assim o gradiente de temperatura entre o centro e a borda da cerâmica. A condição otimizada para a sinterização foi: densidade de potência 0,61 W/mm² por 30s com diâmetro do feixe de 9,6 mm, considerando uma amostra com diâmetro inicial de 4 mm. Nestas condições, as cerâmicas apresentaram boa homogeneidade microestrutural entre o centro e a borda e transmitância entre 45 e 70% na faixa de 400 a 900 nm. Considerando valores apresentados na literatura para transmitância de cerâmicas de qualquer composição, os valores obtidos no presente trabalho são bastante elevados, primeiramente pelo fato da amostra possuir estrutura monoclínica, ou seja, é um material anisotrópico (com birrefringência) e segundo, não há relatos na literatura da obtenção de cerâmicas translúcidas de CaAl_2O_4 e que apresentem luminescência persistente.

Todas as amostras apresentaram luminescência persistente com banda de emissão centrada em 440 nm (azul), devido à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} , e tempo de emissão de estimado em mais de 10 horas, sendo todo o processamento realizado em atmosfera aberta. Foi observado que o co-dopante, apesar de não influenciar na posição e formato banda principal em 440 nm, influenciou consideravelmente no tempo de persistência, na simetria local de ocupação do Eu, na intensidade relativa entre as emissões do Eu^{2+} e do Eu^{3+} , e na transparência das cerâmicas. As amostras co-dopadas com Nd apresentaram maior tempo de persistência, as co-dopadas com Y apresentaram maior intensidade inicial e as co-dopadas com La e somente com Eu tiveram maior transparência. Os espectros de fotoluminescência medidos a 77 K revelaram duas bandas de emissão centradas em 440 nm e 625 nm sugerindo a ocupação de apenas dois dos três possíveis sítios do Ca na matriz do CaAl_2O_4 , um de coordenação 9 e outro de coordenação 6.

Finalmente, a luminescência persistente é uma área cujas pesquisas continuam crescente e novas aplicações destes materiais tem surgido com certa frequência. Neste trabalho apresentamos pela primeira vez cerâmicas luminescentes persistentes com transparência difusa de até 70 %, produzidas em poucos minutos por uma técnica de sinterização alternativa, colocando dessa forma um novo material para a indústria com possibilidade de novas aplicações.

Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros

Apesar dos resultados serem bastante satisfatórios no que diz respeito à sinterização a laser de cerâmicas e propriedades de persistência luminescente e principalmente à transparência das cerâmicas, acreditamos ser possível otimizar o processo de compactação do pó e com isso melhorar a transparência das cerâmicas. Para isso retiraremos o álcool polivinílico no processo de compactação e tentaremos aumentar a densidade a verde dos corpos cerâmicos.

Para o estudo das propriedades ópticas serão realizados estudos Termoluminescência em baixa e alta temperatura, com o objetivo de auxiliar no estudo dos defeitos gerados com a inserção dos diferentes co-dopantes e assim podermos contribuir para explicação do mecanismo da persistência luminescente.

Um fator importante que não foi abordado no presente trabalho é a avaliação do fluxo luminoso, já que a indústria define tempo de decaimento luminescente, como a duração entre o momento que é cessada a excitação até o momento que a intensidade da emissão luminosa é reduzida a $0,32 \text{ mCd/m}^2$, ou seja, 100 vezes a percepção limite do olho humano. Este estudo está sendo realizado e será apresentado e discutido por meio da confecção dos artigos.

Capítulo 7 – Referências

Bibliográficas

-
- 1 Lastusaari, M., Laamanen, T., Malkamäki, M., Eskola, K. O., Kotlov, A., Carlson, S., Welter, E., Brito, H. F., Bettinelli, M., Jungner, H., and Hölsa, J., “*The Bologna Stone: history’s first persistent luminescent material*”, Eur. J. Mineral., 2012, **24**, 885–890.
 - 2 Brito, H. F., Hölsa, J., Laamanen, T., Lastusaari, M., Malkamäki, M., and Rodrigues, L. C. V., “*Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work*”, Opt. Mater. Express, 2012, **2** (4), 372.
 - 3 Matsuzawa, T.; Aoki, Y.; Takeuchi, M.; Murayama, Y. “*A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+}* ”. Journal of Electrochemical Society, 1996, **143**, n.8, p.2670 – 2673.
 - 4 - Wang, J.; Su, Q.; Wang, S., “*Blue and red long lasting phosphorescence (LLP) in $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Mn}^{2+}$, Zr^{4+}* ”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, **66**, 1171-1176.
 - 5 Kowatari, M., “*The Luminescence from a Long Lasting Phosphor Exposed to Alpha, Beta, and Gamma Rays*”, Journal of Nuclear Science and Technology, 2002, **39**, 1251–1259, 2002.
 6. Kuang, J.; Liu, Y.; Lei, B., “*Effect of RE^{3+} as a co-dopant in long-lasting phosphorescence $\text{CdSiO}_3\text{:Mn}^{2+}$ ($\text{RE} = \text{Y, La, Gd, Lu}$)*”, Journal of Luminescence, 2006, **118**, pp. 33-38.
 7. Wang, J. X.; Jia, D.; Yen, M. W., “ *Mn^{2+} activated green, yellow, and red long persistent phosphors*”, Journal of Luminescence, 2003, **102-103**, 34-37.
 - 8 Wang, Y.; Wang, Z.; Zhang, P.; Hong, Z.; Fan X.; Qian, G., “*Preparation of Eu^{2+} and Dy^{3+} co-activated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -based phosphor and its optical properties*”, Materials Letters, 2004, **58**, 3308-3311.
 - 9 Mothudi, B. M.; Ntwaeaborwa, O. M.; Botha, J. R.; Swart, H. C., “*Photoluminescence and phosphorescence properties of $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ($\text{M}=\text{Ca, Ba, Sr}$) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500 °C*”, Physica B, 2009, **404**, 4440–4444.
 - 10 Xiao, Q., Xiao, L., Liu, Y., Chen, X., Li, Y., “*Synthesis and luminescence properties of needle-like $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ phosphor via a hydrothermal co-precipitation method*”, J. Phys. Chem. Solids, 2010b, **71**, 1026–1030.
 - 11 Escribano, P.; Marchal, M.; sanjuán, M. L.; Alonso-Gutiérrez, P.; Julián, B.; Cordoncillo, E., “*Low-temperature synthesis of SrAl_2O_4 by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization*”, Journal of Solid State Chemistry, 2005, **178**, 1978-1987.
 - 12 Lu, Y.; Li, Y.; Xiong, Y.; Wang, D.; Yin, Q., “ *$\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors derived from a new sol-gel route*”, Microelectronics Journal, 2004, **35**, pp. 379–382.
 13. Chen, X. Y.; Li, Z.; Bao, S. P.; Ji, P. T., “*Porous $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ (Eu^{3+}), Dy^{3+} ($\text{M} = \text{Sr, Ca, Ba}$) phosphors prepared by Pechini-type sol-gel method: The effect of solvents*”, Opt. Mat., 2011, **34**, 48–55.

-
- 14 Tai, L. W.; Lessing, P. A., *Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors*, J. Mater. Res., 1992, **7**, 502–510.
- 15 Gülgün, M. A., Popoola, O. O., Kriven, W. M., “*Chemical Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Powders*”, J. Am. Ceram.Soc, 1994, **77** (2), 531 – 39.
- 16 Choi, S. W., Hong, S. H., “*Size and morphology control by planetary ball milling in $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors prepared by Pechini method and their luminescence properties*”, Mater. Sci. Eng. B, 2010, **171**, 69–72.
- 17 Gaki, A., Perraki, Th., Kakali, G., “*Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate*”, J. Eur.Ceram.Soc, 2007, **27**, 1785–1789.
- 18 Macedo, Z. S.; Silva, R. S.; Valério, M. E. G., “*Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices*”, J. Am. Ceram. Soc., 2004, **87**(6), 1076.
- 19 Silva, R. S.; Hernandez, A. C, “*Laser Sintering of BaTiO_3 Ceramics obtained from Nanometric Powders*”, Materials Science Forum, 2006, **514-516**, 1216-1220.
- 20 Jesus, L. M.; Santos, J.C.A.; Sampaio, D.V.; Barbosa, L.B.; Silva, R.S.; M'Peko, J.-C., “*Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}$ electroceramics: (micro)structures, phase development and dielectric properties*”, J. Alloys Compd., 2016, **654**, 482 – 490.
- 21 Oliveira, T.C., et al. “*Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped Y_2O_3 ceramics*”, Ceram. Int., 2014, **40**, 16209–16212.
22. Santos J.C.A.; Silva, E.P.; Sampaio, D.V.; Souza, N.R.S.; Alves, Y.G.S.; Silva, R.S., “*Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics*”, Mater. Lett., 2015, **160**, 456–458.
- 23 Wilhelm, B.; Romano, V.; Weber, H. P, “*Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in Al-Codoped Silica Glasses Fabricated by the Sol-Gel Technique and CO_2 -Laser Processing*”, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2004, **32**, 259–262.
24. Wang, S. F; Zhang, J.; Luo, D.W.; Gu, F.; Tang, D.Y.; Dong, Z.L.; Tan, G.E.B.; Que, W.X.; Zhang, T.S.; Li, S.; Kong, L.B., “*Transparent ceramics: Processing, materials and applications*”, Progress in Solid State Chemistry, 2013, **41**, 20-54.
- 25 Krell, A.; Hutzler, T.; Klimke, J., “*Transparent Ceramics: Transmission Physics and Consequences for Materials Selection, Manufacturing, and Applications*”, Journal of the European Ceramic Society, January ,2009.
- 26 Furetta, C.; G. Kitis, “*Models in thermoluminescence*”e. Journal of Materials Science, 2004. **39**(7): p. 2277-2294
- 27 Blasse, G., “*Scintillator materials. Chemistry of Materials*”, 1994, **6**(9): p. 1465-1475.
- 28 McKeever, S.W.S., “*Thermoluminescence of Solids*”. 1985: Cambridge University Press.

-
- 29 Callister, W.D.; Rethwisch, D.G., “*Material Science and Engineering: an introduction*”. EUA: John Wiley & Sons, 2010, 855p.
- 30 Castellanos, M.; West, A.R.; “*Deviations from Vegard's law in oxide solid solutions*”. *The systems $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{--MgO}$ and $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{--Na}_2\text{TiO}_3$* , J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1980, **76**, 2159–2169.
- 31 Aitasalo, T.; Hölsä, J.; Jungner, H.; Lastusaari, M.; Niittykoski, J., “*Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$* ”. Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**, n.10, p.4589 – 4598.
- 32 Hölsä, J., “*Persitent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence*”. The Electrochemical Society Interface, 2009, **18**, n.4, p.42 – 45.
- 33 Smet, P. F.; Poelman, D.; Hehlen, M.P. “*Focus issue introduction: persistent phosphors*”. Optical Materials Express, 2012, **2**, n.4, p.452 – 454.
- 34 Abrão, A., “*Química e Tecnologia das Terras-Raras*”. 1994, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro
- 35 N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, “*Chemistry of the Elements*”. New York, Elsevier, (1997).
- 36 Cotton, S.A., “*Lanthanide and actinide chemistry*”. 2006, Chichester, England; Hoboken, NJ: Wiley
- 37 Wybourne, G. B., “*Spectroscopic Properties of Rare Earths*”. New York . London . Sydney, John Wiley & Sons, 1965.
- 38 Atwood, D.A., “*The rare earth elements : fundamentals and applications*”. 2012.
- 39 German, R. M., “*Sintering: Theory and Practice*”, New York, John Wiley & Sons, 1996.
- 40 KANG, S. J. L., “*Sintering, densification, grain growth & microstructure*”, Oxford, Elsevier, 2005.
- 41 Milonni, P.W., J.H. Eberly, and I. Wiley. “*Laser physics*’. 2010.
- 42 Kannatey-Asibu, E. ‘*Principles of laser materials processing*’. 2009.
- 43 Steen, W.M. and J. Mazumder, ‘*Laser Material Processing*’. 2010: Springer.
- 44 Okutomi, M., et al., “*Sintering of new oxide ceramics using a high power cw CO_2 laser*”. Applied Physics Letters, 1984. **44**(12): p. 1132-1134.
- 45 Lange, H., “*Luminescent Europium Activated Strontium Aluminate*”, U S. Patent n°. 3 294 699, (1966).

-
- 46 Blasse, G.; Brill, A., “*Fluorescence of Eu^{2+} active alkaline – earth aluminates*”, Philips Res. Rep., 1968, **23**, 201.
- 47 Aitasalo, T.; Hölsä, J.; Jungner, H.; Lastusaari, M.; Niittykoski, J.; Parkkinen, M.; Valtonen, R., “ *Eu^{2+} doped calcium aluminates prepared by alternative low temperature routes*”, Opt. Mater., 2004, **26**, 113 - 116.
- 48 Chen, R., Wang, Y., Hu, Z., Liu, C., “*Modification on luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor by Yb^{3+} ions doping*”, J. Lumin., 2008, **128**, 1180.
- 49 Peng, T., Yang, H., Pu, X., Hu, B., Jiang, Z., Yan, C., “*Combustion synthesis and photoluminescence of SrAl_2O_4 : Eu, Dy phosphors nanoparticles*”, Mater. Lett., 2004, **58**, 352 – 356.
- 50 Zhao, C., Chen, D., “*Synthesis of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ long persistent phosphor by combustion processes and its optical properties*”, Mater. Lett., 2007, **61**: 3673.
- 51 Geng, J. WU, Z., “*Synthesis of long afterglow SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphors through microwave route*”, J. Mater. Synth.Proces., 2002, **10**, 245 – 248.
- 52 Aitasalo, T., Hölsä, J., Jungner, H., Lastusaari, M., Niittykoski, J., “*Sol – gel processed Eu^{2+} - doped alkaline earth aluminate*”s, J. Alloy. Compd, 2002, **341**, 76 – 78.
- 53 Chen, I. C.; Chen, T. M., “*Sol-gel synthesis and the effect of boron addition on the phosphorescent properties of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphor*”s, J. Mater. Res., 2001, **16**: 644.
- 54 Peng, T.; Huajun, L.; Yang, H.; Yan, C.; “*Synthesis of SrAl_2O_4 : Eu, Dy phosphor nanometer powders by sol-gel processes and its optical properties*”, Mater. Chem. Phys., 2004, **85**: 68 – 72.
- 55 Aroz, R.; Lennikov, V.; Cases, R.; Sanjuán, M; L.; Munoz, G. F. F. E., “*Laser synthesis and luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors*”, Journal of the European Ceramic Society, 2012, **32**, 4363–4369.
- 56 Jia, W., Yuan, H., Lu, L., Liu, H., Yen, W. M., “*Crystal growth and characterization of Eu^{2+} , Dy^{3+} : SrAl_2O_4 and Eu^{2+} , Nd^{3+} : CaAl_2O_4 by the LHPG method*”, J. Cryst. Growth, 1999, **200**, 179-184.
- 57 Xiao, L., Meng, S., Junying, Z., Tianmin, W., “*Effect of mixing process on the luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} long afterglow phosphors*”, J. Rare Earths, 2010a, **28** (1), 150.
- 58 Smet, P. F., Avci, N., Eeckhout, K. V., and Poelman, D., “*Extending the afterglow in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ persistent phosphors by electron beam annealing*”, Optical Materials Express, 2012, **2** (10), 1306 .
- 59 Janaková, S., Salavcova, L., Renaudin, G., Filinchuk, Y., Boyer, D., Boutinaud, P., “*Preparation and structural investigations of sol–gel derived Eu^{3+} -doped CaAl_2O_4* ”, J.Phys.Chem.Sol, 2007, **68**, 1147–1151.

-
- 60 Moore, R. E., Rho, Hong-Sang, “*Chemical Synthesis of Monocalcium Aluminate Powders*”, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 1993, **32** (6), 369-376.
- 61 Jorma Hölsä, Taneli Laamanen, Mika Lastusaari, Marja Malkamäki, Edmund Welter, Dariusz A. Zajac, *Valence and environment of rare earth ions in $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ persistente luminescence materials*, Spectrochimica Acta Part B 65 (2010) 301–305
- 62 Ma Chi; Kampf, A.R.; Connolly, H.C.jr.; Beckett, J.R.; Rossman, G.R.; Sweeney Smith, S.A.; Schrader, D.L., *Krotite, CaAl_2O_4 , a new refractory mineral from the NWA 1934 meteorite*, American Mineralogist (2011) 96, (5-6) p709-p715
- 63 Rezende, M.V., Valerio, M.E.G., Jackson, R. A., “Computer modelling of the reduction of rare earth dopants in barium aluminate”, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 1903–1908.
- 64 Souza, N.R.S., *Sinterização a laser e caracterização óptica de cerâmicas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Dy*, dissertação de mestrado, 2014.
- 65 Rezende, M.V.S., Montes, P. J. R., Soares, F.M.S., Santos, C. and Valerio, M.E.G., “*Influence of co-dopant in the europium reduction in SrAl_2O_4 host*”, J. Synchrotron Rad., 2014, **21**, 143–148.
- 66 Rezende, M.V. S., Valerio, M.E.G., Jackson, R.A., “*Study of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reduction in BaAl_2O_4 : Eu prepared in different gas atmospheres*” Mater. Res. Bull., 2015, **61**, 348–351.
- 67 Pei, Z., and Su, Q., “The valence change from RE^{3+} SrB_4O_7 : RE prepared in air and to RE^{2+} (RE = Eu, Sm, Yb) in the spectral properties of RE^{2+} ”, *J. Alloys Comp.*, 1993 **198**, 51-53.
- 68 Wilhelm, B., Romano, V., and Weber, H.P., “*Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in Al-Codoped Silica Glasses Fabricated by the Sol-Gel Technique and CO_2 -Laser Processing*”, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2004, **32**, 259–262.
- 69 Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M. H., Garcia, A, and Le Mercier, T., “*Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} - Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+}* ”, Chem. Mater., 2005, **17**, 3904-3912.
- 70 Aitasalo, T., Deren, P., Hölsä, J., Jungner, H., Krupa, J.-C., Lastusaari, M., Legendziewicz, J., Niittykoski, J., and Streck, W., “Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions”, *J. Solid State Chem.*, 2003, **171**, 114–122.
- 71 Dorenbos P., “*Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds*”, J. Electrochem. Soc., 2005, **152** (7), H107-H110.
- 72 Dorenbos P., “*Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals*”, J. Lumin., 2004, **108**(1-4), 301–305.
- 73 Suárez, M.; Fernández, A.; Torrecillas, R.; Menéndez, J. L., “*Sintering to Transparency of Polycrystalline Ceramic Materials*”, Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques, Dr. Arunachalam Lakshmanan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0017-1, 2012.

-
- 74 Ikesue, A., Aung, Y.L., “*Ceramic laser materials*”, Nature Photonics, 2008, **2**, 721-727.
- 75 Boulesteix, R., Maitre, A., Chretien, L., Rabinovitch, Y., Salle, C., “*Microstructural evolution during vacuum sintering of yttrium aluminum garnet transparent ceramics: toward the Origin of residual porosity affecting the transparency*”, Journal of the American Ceramic Society, 2013, **96**, 1724-1731.
- 76 Boulesteix, R., Maitre, A., Baumard, J. F., Rabinovitch, Y., “*Quantitative characterization of pores in transparent ceramics by coupling electron microscopy and confocal laser scanning microscopy*”, Materials Letters, 2010, **64**, 1854-1857.
- 77 Boulesteix, R., Maitre, A., Baumard, J.F., Rabinovitch, Y., Reynaud, F., “*Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties*”, Optics Express, 2010, **18**, 14992-15002.
- 78 Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J., “*Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications*”, Journal of the European Ceramic Society, 2009, **29**, 207-221
- 79 Apetz, R., Van Bruggen, M.P.B., “*Transparent alumina: A light-scattering model*”, Journal of the American Ceramic Society, 2003, **86**, 480-486
- 80 Richardson, M., Gaume, R., “*Transparent ceramics for lasers - A game-changer*”, American Ceramic Society Bulletin, 2012, **91**, 30-33
- 81 Greskovi.C & Chernoch, J.P., “*Polycrystalline ceramic lasers*”, Journal of Applied Physics, 1973, **44**, 4599-4606.
- 82 Ikesue, A., Kinoshita, T., Kamata, K., Yoshida, K., “*Fabrication and optical- properties of high-performance polycrystalline Nd-YAG ceramics for solid-state lasers*”, Journal of the American Ceramic Society, 1995, **78**, 1033-1040
- 83 Lu, J., Prabhu, M., Song, J., Li, C., Xu, J., Ueda, K., Kaminskii, A.A., Yagi, H., Yanagitani, T., “*Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics*”, Applied Physics B: Lasers and Optics, 2000, **71**, 469-473.
- 84 An, L., Ito, A., Goto, T., “*Fabrication of transparent Lu_3NbO_7 by spark plasma sintering*”, Materials Letters, 2011, **65**, 3167-3169.
- 85 Peuchert, U., Okano, Y., Menke, Y., Reichel, S., Ikesue, A., “*Transparent cubic- ZrO_2 ceramics for application as optical lenses*”, Journal of the European Ceramic Society, 2009, **29**, 283-291.
- 86 Bruch, A., “*Transparent magnesia-alumina spinel and method*”, in: Electric, G. (Ed.) (US Patent 3516839), 1970.

-
- 87 Ganesh, I., “*A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications*”, International Materials Reviews, 2013, **58**, 63-112.
- 88 Krell, A., Blank, P., Ma, H.W., Hutzler, T., Van Bruggen, M.P.B., Apetz, R., “*Transparent sintered corundum with high hardness and strength*”, Journal of the American Ceramic Society, 2003, **86**, 12-18.
- 89 Petit, J., Dethare, P., Sergent, A., Marino, R., Ritti, M.H., Landais, S., Lunel, J.L., Trombert, S., “*Sintering of α -alumina for highly transparent ceramic applications*”, Journal of the European Ceramic Society, 2011, **31**, 1957-1963
- 90 Bartram, R.H., Lempicki, A., Kappers, L.A., Hamilton, D.S., “*Hole traps in Lu_2O_3 : Eu ceramic scintillators. II. Radioluminescence and thermoluminescence*”, Journal of Luminescence, 2004, **106**, 169-176
- 91 Lempicki, A., Brecher, C., Szupryczynski, P., Lingertat, H., Nagarkar, V.V., Tipnis, S.V., Miller, S.R., “*A new lutetia-based ceramic scintillator for X-ray imaging*”, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2002, **488**, 579-590.
- 92 Fukabori, A., Yanagida, T., Pejchal, J., Maeo, S., Yokota, Y., Yoshikawa, A., Ikegami, T., Moretti, F., Kamada, K., “*Optical and scintillation characteristics of Y_2O_3 transparent ceramic*”, Journal of Applied Physics, 2010, **107**.
- 93 Ahmad, I., Dar, M.A., “*Structure and properties of Y_2O_3 -doped Al_2O_3 -MWCNT nanocomposites prepared by pressureless sintering and Hot-Pressing*”, Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, **23**, 2110-2119.
- 94 Schleef, S., Loewe, H., Schneebeli, M., “*Hot-pressure sintering of low-density snow analyzed by X-ray microtomography and in situ microcompression*”, Acta Materialia, 2014, **71**, 185-194.
- 95 Vasilos, T., Spriggs, R.M., “*Pressure sintering of ceramics*”, Burke, J., ed., New York: Pergamon Press, 1996.
- 96 Lu, T.C., Chang, X.H., Qi, J.Q., Luo, X.J., Wei, Q.M., Zhu, S., Sun, K., Lian, J., Wang, L.M., “*Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline $MgAl_2O_4$ ceramics*”, Applied Physics Letters, 2006, **88**.
- 97 Liu, K., He, D., Wang, H., Lu, T., Li, F., Zhou, X., “*High-pressure sintering mechanism of yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) transparent nanoceramics*”, Scripta Materialia, 2012, **66**, 319-322.
- 98 Sun, P., Xu, C.N., Akiyama, M., Watanabe, T., “*Controlled oxygen partial pressure sintering of $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ceramics*”, Journal of the American Ceramic Society, 1999, **82**, 1447-1450.

-
- 99 Lyberis, A., Stevenson, A. J., Suganuma, A., Ricaud, S., Druon, F., Herbst, F., Vivien, D., Gredin, P., Mortier, M., “*Effect of Yb^{3+} concentration on optical properties of $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ transparent ceramics*”, Optical Materials, 2012, **34**, 965-968.
- 100 Dericioglu, A.F., Kagawa, Y., “*Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl_2O_4* ”, Journal of the European Ceramic Society, 2003, **23**, 951-959
- 101 Sutorik, A.C., Gilde, G., Swab, J.J., Cooper, C., Gamble, R., Shanholtz, E., “*Transparent solid solution magnesium aluminate spinel polycrystalline ceramic with the alumina-Rich composition MgO center dot 1.2 Al_2O_3* ”, Journal of the American Ceramic Society, 2012, **95**, 636-643
- 102 Huang, Y., Jiang, D., Zhang, J., Linz, Q., “*Fabrication of transparent lanthanum-doped yttria ceramics by combination of two-step sintering and vacuum Sintering*”, Journal of the American Ceramic Society, 2009, **92**, 2883-2887
- 103 Li, W.J., Zhou, S.M., Liu, N., Lin, H., Teng, H., Li, Y.K., Hou, X.R., Jia, T.T., “*Synthesis and spectral properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped yttria 2 μm transparent ceramics*”, Materials Letters, 2010, **64**, 1344-1346.
- 104 Wang, Y., Lu, B., Sun, X., Sun, T., Xu, H., “*Synthesis of nanocrystalline Sc_2O_3 powder and fabrication of transparent Sc_2O_3 ceramics*”, Advances in Applied Ceramics, 2011, **110**, 95-98.
- 105 Li, J.G., Ikegami, T., Mori, T., “*Fabrication of transparent, sintered Sc_2O_3 ceramics*”, Journal of the American Ceramic Society, 2005, **88**, 817-821.
- 106 Zhou, J., Zhang, W., Wang, L., Li, J., Liu, W., Jiang, B., Kou, H., Shi, Y., Pan, Y., “*Fabrication, microstructure and optical properties of polycrystalline $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics*”, Ceramics International, 2011, **37**, 119-125.
- 107 Agrawal, D.K., “*Microwave processing of ceramics*”, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1998, **3**, 480-485
- 108 Cheng, J.P., Agrawal, D., Zhang, Y.J., Roy, R., “*Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics*”, Journal of Materials Science Letters, 2001, **20**, 77-79
- 109 Fang, Y., Roy, R., Agrawal, D.K., Roy, D.M., “*Transparent mullite ceramics from diphasic aerogels by microwave and conventional processings*”, Materials Letters, 1996, **28**, 11-15.
- 110 Roussel, N., Lallemand, L., Chane-Ching, J.Y., Guillemet-Fristch, S., Durand, B., Garnier, V., Bonnefont, G., Fantozzi, G., Bonneau, L., Trombert, S., Garcia-Gutierrez, D., “*Highly dense, transparent- Al_2O_3 ceramics from ultrafine nanoparticles via a standard SPS Sintering*”, Journal of the American Ceramic Society, 2013, **96**, 1039-1042.

-
- 111 Palmero, P., Bonelli, B., Fantozzi, G., Spina, G., Bonnefont, G., Montanaro, L., Chevalier, J., “*Surface and mechanical properties of transparent polycrystalline YAG fabricated by SPS*”, Materials Research Bulletin, 2013, **48**, 2589-2597
- 112 Fu, P., Lu, W.Z., Lei, W., Xu, Y., Wang, X.H., Wu, J. M., “*Transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ ceramic fabricated by spark plasma sintering: Microwave dielectric and optical properties*”, Ceramics International, 2013, **39**, 2481-2487.
- 113 Chaim, R., Marder, R., Estournès, C., “*Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide nanoparticles*”, Scripta Materialia, 2010, **63**, 211-214
- 114 Hungria, T., Galy, J., Castro, A., “*Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuring of Piezo-Ferroelectric Materials*”, Advanced Engineering Materials, 2009, **11**, 615-631.
- 115 Chaim, R., Marder-Jaeckel, R., Shen, J. Z., “*Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering*”, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2006, **429**, 74-78.
- 116 Chaim, R., Kalina, M., Shen, J.Z., “*Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering*”, Journal of the European Ceramic Society, 2007, **27**, 3331-3337.
- 117 Zhang, H., Kim, B.N., Morita, K., Keijiro H., Hidehiro Y., Sakka, Y., “*Effect of sintering temperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering*”, Science and Technology of Advanced Materials, 2011, **12**, 055003.
- 118 Chaim, R., Shen, Z. J., Nygren, M., “*Transparent nanocrystalline MgO by low temperature spark plasma sintering*, in: Lu, S., Hu”, M. Z. & Gogotsi, Y. (Eds.), Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology III, 2005,p. 21-30.
- 119 Krell, A., Klimke, J., “*Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina*”, Journal of the American Ceramic Society, 2006, **89**, 1985-1992.
- 120 Bjork, R., Tikare, V., Frandsen, H.L., Pryds, N., “*The effect of particle size distributions on the microstructural evolution during sintering*”, Journal of the American Ceramic Society, 2013, **96**, 103-110.
- 121 Coble, R.L., “*Effects of particle-size distribution in initial-stage sintering*”, Journal of the American Ceramic Society, 1973, **56**, 461-466.
- 122 Messing, G.L., Stevenson, A.J., “*Toward pore-free ceramics*”, Science, 2008, **322**, 383-384
- 123 Milligan, J., Hendrickx, P., Tuencay, M.M., Olevsky, E.A., Brochu, M., “*Modeling residual porosity in thick components consolidated by spark plasma sintering*”, Scripta Materialia, 2014, **76**, 53-56.

-
- 124 Coble, R.L., “*Sintering alumina-effect of atmosphere*”, Journal of the American Ceramic Society, 1962, **45**, 123-127.
- 125 Bertrand, A., Carreaud, J., Delaizir, G., Duclere, J.R., Colas, M., Cornette, J., Vandenhende, M., Couderc, V., Thomas, P., “*A comprehensive study of the carbon contamination in tellurite glasses and glass-ceramics sintered by spark plasma sintering (SPS)*”, Journal of the American Ceramic Society, 2014, **97**, 163-172.
- 126 M. Pechini, “*Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor*”. U.S. Patent. nº 3 330 697, (1967).
- 127 Hernández, M.T., González, M., “*Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating*”, *J.Eur. Ceram.Soc.*, 22, 2861–2868 (2002).
- 128 T_{Al}, L.W., Lessing, P. A., “*Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors*”, *J. Mater. Res.*, 1992, **7**, 502–510.
- 129 Chen, X.Y., Li, Z., Bao, S. P., Ji, P. T., “*Porous MAI₂O₄:Eu²⁺(Eu³⁺), Dy³⁺(M = Sr, Ca, Ba) phosphors prepared by Pechini-type sol–gel method: The effect of solvents*”, *Opt.l Mat.*, 2011, **34**, 48–55.
- 130 SOUZA, N. R. S., , R. S., “*Síntese e sinterização a laser de cerâmicas de SrAl₂O₄:Eu,Dy*”, *Scientia Plena*, 8, 034809 (2012).
- 131 Speyer, R.F., “*Thermal analysis of materials*”. 1994, New York: Marcel Dekker
- 132 Gabbott, P., “*Principles and applications of thermal analysis*”. 2008, Oxford; Ames, Iowa: Blackwell Pub.
- 133 Santos, J. C. A., “*Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu*”, tese de doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, (2016).
- 134 Gómez, S. L.; Lopes, C. S.; Bernal-Cardenas, A. A.; Lenart, V. M.; Turchiello, R. F., “*Montagem experimental de baixo custo da técnica da lâmina para a caracterização de um feixe laser do tipo Gaussiano*”, *Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada*, 2016, **3**, n.1, p. 18-29.
- 135 Smart, L., Moore, E., “*Solid state chemistry: an introduction*”. 2005, Boca Raton: CRC Press.
- 136 Brundle, C.R., Evans, C. A.; Wilson, S., “*Encyclopedia of materials characterization surfaces, interfaces, thin films*”. 1992, Boston; Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann ; Manning.
- 137 Oswaldo S., “*Fundamentos da espectroscopia Raman, e no Infravermelho*”, 2008, São Paulo, Editora Unesp, 2ª edição.

-
- 138 Goldstein, J., “*Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*”. 2003, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- 139 Lawes, G., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. London: John Wiley&Sons (1987)
- 140 Zhou, W. and Z.L. Wang, “*Scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications*”. 2007, New York; London: Springer.
- 141 CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S., “*Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*”, World Scientific, New Jersey, USA, (1997).
- 142 Suárez, M., Fernández A.; Torrecillas, R.; Menéndez, J. L., “*Sintering to Transparency of Polycrystalline Ceramic Materials*”. 2012: INTECH Open Access Publisher.
- 143 Wang, S. F.; Zhang, J.; Luo, D. W.; Gu, F.; Tang, D. Y.; Dong, Z. L.; Tan, G. E. B.; Que, W. X.; Zhang, T. S.; Li, S.; Kong, L. B., “*Transparent ceramics: Processing, materials and applications*”, Progress in Solid State Chemistry, 2013, **41**, 20 – 54.
- 144 Schnohr, C.S.; Ridgway, M. C., *X-ray absorption spectroscopy of semiconductors*. 2014.
- 145 Kelly, S.D., Hesterberg, D.; RAVEL, B., “*Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy*, in *Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods*”, A.L. Ulery and L. Richard Drees, Editors. 2008, Soil Science Society of America: Madison, WI. p. 387-463.
- 146 Newville, M., “*Fundamentals of XAFS. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*”, 2014. **78**(1): p. 33-74.
- 147 Qiu, X., Xu, Y., Qiao, X., “*Synthesis of SrAl_2O_4 from a mixed-metal citrate precursor*”, Mater. Lett., 2007, **61**, 2731–2734.
- 148 Avci, N., Korthout, K., Newton, M. A., Smet, P. F., Poelman, D., “*Valence states of europium in $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ phosphors*”, Opt. Mater. Express, 2012, **2** (3), 321.
- 149 Wiglusz, R.J., Grzyb, T., Lukowiak, A., Bednarkiewicz, A., Lis, S., Strek, W., “*Tuning luminescence properties of Eu^{3+} doped CaAl_2O_4 nanophosphores with Na^+ co-doping*”, J. Lumin., 2013, **133**, 102–109.
- 150 Zhang, Y.; Chen, J.; Xu, C.; Li, Y.; Seo, H. S.; “*Photoluminescence and abnormal reduction of Eu^{3+} ions in $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ nanophosphors calcined in air atmosphere*”, Physica B, 2015, **472**, 6–10.
- 151 Wako, A. H.; Dejene, B. F.; Swart, H. C.; “*Roles of doping ions in afterglow properties of blue $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Nd^{3+} phosphors*”, Physica B, 2014, **439**, 153–159,
- 152 Ueda, J.; Shinoda, T.; Tanabe, S., “*Evidence of three different Eu^{2+} sites and their luminescence quenching processes in $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$* ”, Optical Materials, 2015, **41**, 84–89.

153 T. Aitasalo, P. Derenčák, J. Hölsä, H. Jungner, J.C. Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, W. Strzelak, “*Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions*”, J. Solid State Chem., 2003, **171**, 114–122.

154 Santos, Jr. B. F., Rezende, M.V.S., Montes, P. J. R., Araujo, R.M., Santos, M.A.C., Valerio, M.E.G., “*Spectroscopy study of $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$* ”, J. Lumin., 2012, **132**, 1015–1020.

155 Matos, M. A. Manual Operacional para Regressão Linear. FEUP, 2005. Disponível em: <<http://paginas.fe.up.pt/~mam/regressao.pdf>>. Acesso em 28 dez. 2017.